Violeta Georgescu ■ Liviu Leontie ■ Mardarie Sorohan

FIZICĂ MOLECULARĂ ȘI TERMODINAMICĂ

III-13087

Editura Universității „Alexandru Ioan Cuza" Iași

Violeta GEORGESCU
Liviu LEONTIE
Mardarie SOROHAN

FIZICĂ MOLECULARĂ ŞI TERMODINAMICĂ

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Referenţi: Prof. univ. dr. GHEORGHE ZET
Prof. univ. dr. IOAN MERCHEŞ

Redactor: Mariana CODRUŢ
Coperta: Manuela OBOROCEANU

ISBN 973-703-142-3
978-973-703-142-6

© EDITURA UNIVERSITĂŢII „ALEXANDRU IOAN CUZA", 2006
700511 – IAŞI, STR. PĂCURARI NR. 9, TEL./FAX (0232) 314947
http://www.editura.uaic.ro e-mail: editura@uaic.ro

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Violeta GEORGESCU
Liviu LEONTIE
Mardarie SOROHAN

430038

FIZICĂ MOLECULARĂ ŞI TERMODINAMICĂ

135256
B.C.U. - IASI

EDITURA UNIVERSITĂŢII „ALEXANDRU IOAN CUZA“
IAŞI – 2006

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Descrierea CIP a Bibliotecii Naţionale a României
GEORGESCU, VIOLETA
Fizică moleculară şi termodinamică / Violeta Georgescu, Liviu Leontie, Mardarie Sorohan. – Iaşi: Editura Universităţii „Alexandru Ioan Cuza", 2006
Bibliogr.
ISBN (10) 973-703-142-3; ISBN (13) 978-973-703-142-6

I. Leontie, Liviu
II. Sorohan, Mardarie

539.19
536.7

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CUPRINS

PREFAȚĂ XIII

CAPITOLUL 1. TEMPERATURA. TERMOMETRIE 1

1.1. Noțiuni fundamentale 1
1.1.1. Sistem. Stare. Parametri de stare 1
1.1.2. Contact. Izolare. Echilibru termodinamic 2
1.1.3. Procese reversibile și ireversibile 3

1.2. Temperatura empirică 5
1.2.1. Echilibrul termic. Principiul zero al termodinamicii 5
1.2.2. Relații între temperatură și alți parametri de stare. Legile gazului ideal 6
1.2.3. Ecuații de stare 9
1.2.4. Termometre primare și secundare. Scări termometrice 11

Supliment I 15
(a) Presiuni parțiale. Legea lui Dalton 15
(b) Scara absolută de temperaturi 16
(c) Termometrul cu gaz 17
(d) Termometrul cu rezistor 18
(e) Termometrul cu termistor 20
(f) Termocuplul 22

CAPITOLUL 2. CĂLDURA. CALORIMETRIE 24

2.1. Coeficienți calorici 24
2.1.1. Căldura specifică și căldura molară 24
2.1.2. Unități de măsură 26

2.2. Schimbul de căldură 27
2.2.1. Schimbul prin conducție și convecție 27
2.2.2. Radiația termică 29

Supliment II 32
Calorimetrie 32
(a) Calorimetria corpurilor solide 33
(b) Calorimetria lichidelor 34
(c) Calorimetria gazelor 35
(d) Determinarea echivalentului mecanic al caloriei 37

CAPITOLUL 3. PRIMUL PRINCIPIU AL TERMODINAMICII 39

3.1. Schimbul de energie între un sistem și mediul exterior 39
3.1.1. Lucrul mecanic efectuat prin variația volumului 40

BCU IAȘI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

3.1.2. Schimbul de energie sub formă de căldură 41
3.1.3. Energia internă 42

3.2. Diferite formulări (enunțuri) ale primului principiu al termodinamicii 44
3.2.1. Principiul echivalenței 44
3.2.2. Energia internă, funcție de stare 45
3.2.3. Principiul conservării energiei 45

3.3. Consecințe ale primului principiu al termodinamicii 46
3.3.1. Energia internă și entalpia gazului ideal. Efectul Joule-Thomson 46
3.3.2. Lucrul mecanic în transformările reversibile ale gazului ideal 49
3.3.3. Procese politropice 51

Supliment III 52
(a) Elemente de calcul diferențial 52
(b) Determinarea raportului C_p/C_V. Metoda Clément-Désormes 55
(c) Generalitatea principiului întâi al termodinamicii 57

CAPITOLUL 4. **AL DOILEA PRINCIPIU AL TERMODINAMICII** 58

4.1. Mașini termice. Principii de funcționare 58
4.1.1. Mașina cu vapori 59
4.1.2. Mașina frigorifică 60
4.1.3. Motorul cu ardere internă 61

4.2. Diferite formulări ale principiului al doilea al termodinamicii 62
4.2.1. Enunțul lui Carnot 63
4.2.2. Formulările lui Kelvin și Clausius. Echivalența lor 63
4.2.3. Teorema lui Carnot 64
4.2.4. Temperatura termodinamică 65

4.3. Entropia 67
4.3.1. Căldura redusă-funcție de stare. Entropia 67
4.3.2. Procese ireversibile. Inegalitatea lui Clausius 69
4.3.3. Legea creșterii entropiei. Expresia generală a principiului al doilea al termodinamicii 70

Supliment IV 72
(a) Demonstrarea teoremei lui Carnot 72
(b) Exemple de calculare a variației de entropie 73

CAPITOLUL 5. **POTENȚIALE TERMODINAMICE** 77

5.1. Metoda potențialelor termodinamice (a funcțiilor caracteristice) 77
5.1.1. Energia internă, $U(S,V)$ 78
5.1.2. Entalpia, $H(S,p)$ 79
5.1.3. Energia liberă, $F(T,V)$ 80
5.1.4. Entalpia liberă, $G(T,p)$ 81

5.2. Unele aplicații ale metodei funcțiilor caracteristice 83
5.2.1. Ecuațiile Gibbs-Helmholtz 83
5.2.2. Expresiile generale ale funcțiilor caracteristice 83

5.3. Noțiuni de termodinamica sistemelor cu număr variabil de particule 85
5.3.1. Dependența funcțiilor caracteristice de masa sistemului 85
5.3.2. Echilibrul fazelor unei substanțe pure 87

5.4. Principiul al treilea al termodinamicii 89
5.4.1. Teorema lui Nernst 90
5.4.2. Imposibilitatea atingerii temperaturii de 0 K 91

Supliment V 92
(a) Calcularea diferenței C_p-C_V 92
(b) Relațiile lui Maxwell 93
(c) Unele consecințe ale principiului al treilea al termodinamicii 93

CAPITOLUL 6. **TEORIA CINETICO-MOLECULARĂ A GAZELOR** 95

6.1. Structura substanței 95
6.1.1. Particule constituente. Stări de agregare 96
6.1.2. Mărimi și unități atomice (moleculare) 98

6.2. Formula fundamentală a teoriei cinetico-moleculare 100
6.2.1. Ipoteze. Modele 100
6.2.2. Presiunea gazului ideal 101
6.2.3. Ecuația de stare a gazului ideal. Viteza termică 103

6.3. Gazul ideal sub acțiunea unui câmp de forțe 104
6.3.1. Formula barometrică 105
6.3.2. Distribuția Boltzmann 106

6.4. Distribuția moleculelor după viteze 108
6.4.1. Probabilități. Valori medii. Funcții de distribuție 109
6.4.2. Distribuția moleculelor după o componentă a vitezei 111
6.4.3. Distribuția Maxwell. Viteze medii 114
6.4.4. Echipartiția energiei pe grade de libertate 119
6.4.5. Căldura specifică (molară) a gazelor 120

Supliment VI 123
(a) Verificarea experimentală a valabilității teoriei cinetico-moleculare 123
(b) Confirmarea experimentală a distribuției Boltzmann. Experimentele lui J. Perrin 124
(c) Confirmarea experimentală a legii de distribuție a moleculelor după viteze 126
(d) Evaluarea integralelor de forma $I_n = \int_0^\infty x^n e^{-ax^2} dx$ *(integrale Poisson)* 128
(e) Numărul de molecule care ciocnesc un perete în unitatea de timp 131

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CAPITOLUL 7. ELEMENTE DE FIZICĂ STATISTICĂ 136

7.1. Macrostare şi microstări 136
7.1.1. Noţiuni de calculul probabilităţilor 137

7.2. Distribuţia moleculelor după energii 139
7.2.1. Spaţiul mic al fazelor 140
7.2.2. Ponderea termodinamică 141
7.2.3. Relaţia lui Boltzmann între entropie şi ponderea termodinamică 143
7.2.4. Distribuţia cea mai probabilă. Suma de stare 145

Supliment VII 148
(a) Distribuţia Maxwell 148
(b) Distribuţia spaţială a moleculelor 150
(c) Ecuaţia de stare a gazului ideal 150
(d) Paradoxul lui Gibbs 151

CAPITOLUL 8. FENOMENE DE TRANSPORT ÎN GAZE 155

8.1. Noţiuni introductive 155
8.1.1. Ciocniri intermoleculare 156
8.1.2. Drum liber mediu. Secţiune efectivă de ciocnire 157
8.1.3. Distribuţia drumului liber 160

8.2. Difuzia în gaze 162
8.2.1. Legea lui Fick 162
8.2.2. Difuzia în regim staţionar. Calcularea coeficientului de difuzie 163

8.3. Conductibilitatea termică 166
8.3.1. Legea lui Fourier 167
8.3.2. Calcularea coeficientului de conductibilitate termică în gaze 167

8.4. Vâscozitatea gazelor 168
8.4.1. Legea lui Newton 168
8.4.2. Calcularea coeficientului de vâscozitate 170
8.4.3. Concordanţa rezultatelor teoretice cu datele experimentale 171

8.5. Fenomene de transport în gaze rarefiate 173
8.5.1. Efuzia (trecerea gazelor rarefiate prin orificii mici) 174
8.5.2. Conductibilitatea termică 175
8.5.3. Fenomenul de vâscozitate în gaze rarefiate 175
8.5.4. Alte fenomene specifice gazelor rarefiate 176

Supliment VIII 178
(a) Asupra calculării vitezei relative medii în ciocnirile moleculare 178
(b) Difuzia nestaţionară. Ecuaţia difuziei. Timp de relaxare 179
(c) Difuzia reciprocă (în amestecuri de gaze) 185
(d) Conductibilitatea termică nestaţionară 187
(e) Măsurarea drumului liber mediu 188

BCU "LUCIAN BLAGA" UNIVERSITY LIBRARY

(f) Măsurarea coeficientului de difuzie 190
(g) Măsurarea coeficientului de conductibilitate termică al gazelor 191
(h) Măsurarea coeficientului de vâscozitate la gaze 192
(i) Obținerea presiunilor joase. Pompe de vid 194
(j) Măsurarea presiunilor joase. Manometre 196

CAPITOLUL 9. **GAZE REALE** 199

9.1. Interacțiuni moleculare 199
9.1.1. Compresibilitatea izotermă a gazelor reale 199
9.1.2. Natura forțelor de interacțiune moleculară 201
9.1.3. Potențiale empirice de interacțiune moleculară 204

9.2. Ecuații de stare ale gazelor reale 206
9.2.1. Ecuația Van der Waals 206
9.2.2. Izotermele Van der Waals. Parametrii critici 207
9.2.3. Ecuația Van der Waals și concordanța cu datele experimentale 210

9.3. Energia internă a gazelor reale 213
9.3.1. Energia internă a gazului Van der Waals. Calcularea diferenței C_p-C_V 214
9.3.2. Efectul Joule-Thomson 216
9.3.3. Lichefierea gazelor 218

Supliment IX 221
(a) Potențialul Lennard-Jones 221
(b) Semnificația corecțiilor din ecuația Van der Waals 222
(c) Metode de determinare a parametrilor critici 226
(d) Ecuația Van der Waals în coordonate reduse 228
(e) Efectul Joule-Thomson integral 229
(f) Mașini pentru lichefierea gazelor 230

CAPITOLUL 10. **STAREA SOLIDĂ** 233

10.1. Elemente de cristalografie 233
10.1.1. Noțiuni generale 233
10.1.2. Solid ideal. Rețea cristalină 234
10.1.3. Sisteme cristalografice 237
10.1.4. Direcții și plane cristaline în rețele Bravais 244
10.1.5. Legătura cristalină. Tipuri de legături 247
10.1.6. Împachetarea particulelor în cristal 248
10.1.7. Solide reale. Defecte cristaline 251
10.1.8. Studiul experimental al structurii cristaline 255

10.2. Energia de coeziune a solidelor 259
10.2.1. Energia de coeziune și căldura de sublimare 260
10.2.2. Energia de coeziune și modulul de compresibilitate 261
10.2.3. Calcularea energiei de rețea în cazul cristalelor moleculare 263
10.2.4. Energia de rețea a cristalelor ionice 265

10.2.5. Energia de rețea a cristalelor covalente 268
10.2.6. Energia de rețea a cristalelor metalice 271
10.2.7. Legătura de hidrogen 272
10.2.8. Clasificarea solidelor 274

10.3. Proprietăți termice ale solidelor 275
10.3.1 Aspecte fenomenologice 275
10.3.2. Oscilațiile termice ale atomilor în rețea 277
10.3.3. Oscilații armonice. Călduri specifice 278
10.3.4. Oscilații anarmonice. Dilatarea solidelor 288

10.4. Proprietăți mecanice ale solidelor 295
10.4.1. Elasticitatea solidelor. Legea lui Hooke 295
10.4.2. Curbe tensiune-deformație 300
10.4.3. Interpretarea cinetico-moleculară a deformațiilor mecanice ale solidelor 302

10.5. Solide necristaline 305
10.5.1. Structura substanțelor amorfe 306
10.5.2. Polimeri. Substanțe biologice 307

Supliment X 308
(a) Calcularea energiei de rețea a structurii c.f.c. 308
(b) Calcularea modulului de compresibilitate în volum pentru cristale ionice 310
(c) Calcularaea coeficientului de compactitate 312

CAPITOLUL 11. **STAREA LICHIDĂ** 314

11.1. Caracteristici generale ale lichidelor 314
11.1.1. Clasificarea lichidelor 315
11.1.2. Modele de lichide. Mișcarea termică a moleculelor în lichide 315

11.2. Lichidele ca gaze comprimate 317
11.2.1. Principiul continuității. Ecuații de stare 318
11.2.2. Caracteristici volumetrice ale lichidelor 319
11.2.3. Caracteristicile volumetrice anomale ale apei 320
11.2.4. Capacitatea calorică a lichidelor 321
11.2.5. Presiunea internă în lichide 322

11.3. Fenomene de suprafață 325
11.3.1. Tensiunea superficială 325
11.3.2. Presiunea internă sub o suprafață de lichid curbă. Formula lui Laplace 328
11.3.3. Fenomene capilare 331
11.3.4. Fenomene de contact la suprafața de separație a trei medii 332

11.4. Vaporizarea lichidelor 334
11.4.1. Aspecte fenomenologice privind vaporizarea 335
11.4.2. Explicația cinetică a fenomenului de vaporizare 336
11.4.3. Dependența presiunii vaporilor saturanți de temperatură 339

BCU "I. C. BRĂTIANU" UNIVERSITY LIBRARY

11.4.4. Dependența presiunii vaporilor saturanți de curbura suprafeței lichidului 339
11.5. Lichidele ca solide dezordonate 341
11.5.1. Structura lichidelor. Modelul celular 342
11.5.2. Fenomene de transport în lichide 345
11.6. Cristale lichide (Starea mezomorfă) 350
11.6.1. Cristale lichide termoptrope 350
11.7. Soluții lichide 354
11.7.1. Clasificarea soluțiilor 354
11.7.2. Soluții ideale 355
11.7.3. Soluții reale 357
11.7.4. Ebulioscopie. Crioscopie 358
11.7.5. Osmoza. Presiunea osmotică 360
11.8. Transformări de fază 362
Supliment XI 363
(a) Variația coeficienților a și b cu temperatura 363
(b) Determinarea experimentală a coeficienților α, β *și* κ_T 364
(c) Anomalia termică a apei 367
(d) Măsurarea coeficientului de tensiune superficială la lichide 368
(e) Determinarea experimentală a căldurii latente specifice de vaporizare 369
(f) Determinarea experimentală a coeficientului de vâscozitate la lichide 370
(g) Noțiuni de termodinamica stratului superficial 373
ANEXĂ 376
BIBLIOGRAFIE 377

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

PREFAȚĂ

Prezentul volum poate fi considerat o nouă ediție revizuită și completată a cursului de *Fizică moleculară*, apărut tot la Editura Universității "Al. I. Cuza" din Iași, în anul 1996. Schimbarea din titlu reflectă modificările în conținut, prin accentuarea aspectelor fenomenologice, prin prezentarea unor lucrări practice de laborator și a unor extinderi de teme avansate, ca Supliment la capitolele incluse.

Întrucât se adresează în primul rând studenților începători de la facultățile de Fizică, am urmărit să prezentăm și să definim cât mai clar noțiunile de bază utilizate în toate capitolele fizicii și nu numai.

Principii precum cel de conservare a energiei și cel al entropiei fiind atât de generale, sunt utilizate frecvent de economiști și sociologi pentru interpretarea unor fenomene sociale complexe. De aceea, lucrarea se adresează și studenților de la alte specializări (chimie, economie, sociologie, filosofie, ziaristică, învățământul tehnic), care doresc să-și completeze temeinic și corect cunoștințele privind noțiuni ca: entropie, probabilitate, distribuție statistică, valoare medie etc. Nu în ultimul rând, credem că lucrarea poate fi foarte utilă profesorilor de gimnaziu și liceu, persoanelor ce urmează forme de învățământ la distanță și masteranzilor.

Legile și fenomenele prezentate în acest volum de *Fizică moleculară și termodinamică* au fost formulate, descrise și verificate încă la începutul secolului al XX-lea. Ele sunt incluse acum în programul cursurilor de Fizică generală de la toate universitățile din lume. Noutățile pe care am ținut să le subliniem se referă la unele aplicații și la prezentarea unor materiale noi: metale amorfe, cristale lichide, etc. Nu am putut trece cu vederea contribuția unor fizicieni români, ale căror lucrări sunt cunoscute în literatura de specialitate internațională.

Pentru a veni în sprijinul cititorului începător, am păstrat în fiecare capitol doar subiectele reprezentând un minim de cunoștințe, esențiale pentru înțelegerea topicii respective. Am grupat sub titlul "Supliment", la sfârșitul fiecărui capitol, problemele care pot fi omise la o primă lectură, astfel urmărind mai ușor firul principal al expunerii. De asemenea, am indicat prin caractere mai mici unele paragrafe cu grad de dificultate mai ridicat, extinderi accesibile cititorilor avansați sau dornici să dobândească un nivel mai înalt de cunoaștere.

Indicațiile bibliografice de la sfârșitul cărții vin în sprijinul celor care dorec să-și completeze studiile în domeniile: termodinamică, fizică statistică, fizica stării solide și cea a stării lichide, fenomene de transport în plasmă etc.

Prin revizuirile și adăugirile prezentate mai sus, am urmărit și adaptarea la noile programe de învățământ rezultate din reorganizarea generală a învățământului superior, în spiritul procesului de la Bologna, în curs de desfășurare.

AUTORII

BCU IAȘI - DIGITAL LIBRARY

1

Temperatura. Termometrie

1.1. Noțiuni fundamentale

Termodinamica studiază proprietățile fizice ale unor *sisteme* macroscopice, urmărind stabilirea unor relații între variațiile *parametrilor* ce caracterizează starea acestora. Neluând în considerare structura sistemelor studiate, relațiile care se stabilesc au un caracter foarte general, consecințele lor fiind valabile pentru orice sistem macroscopic. Caracterul foarte general al legilor şi noțiunilor utilizate în termodinamică (de exemplu: sistem, parametru, stare etc.) îi conferă acesteia o situație aparte, fiind numită "un fel de gramatică a fizicii". Precizarea termenilor folosiți în expunerea termodinamicii este de cea mai mare însemnătate.

1.1.1. Sistem. Stare. Parametri de stare

În abordarea unei probleme de termodinamică, un lucru foarte important este precizarea obiectului de studiu: un corp, un număr oarecare de corpuri, o substanță chimic pură, un amestec de substanțe, un câmp de radiații etc. Generalizând, putem afirma că Termodinamica studiază părți macroscopice *finite* ale Universului, numite *sisteme*. Restul Universului constituie *mediul exterior*. În practică, se consideră drept mediu exterior acea parte din Univers care este mai aproape de sistem, permițând exercitarea unor influențe reciproce. Separarea mintală a sistemului de studiat de restul Universului nu presupune izolarea lui. Termodinamica studiază în primul rând interacțiunile dintre sistem şi mediul exterior.

Uneori este necesar ca un sistem să fie descompus (mintal) în subsisteme, unul devenind sistem, iar celelalte mediul exterior. Alteori este util ca două sisteme să fie reunite într-unul singur pentru a putea rezolva problema propusă.

Descrierea unui sistem se poate face prin precizarea tuturor proprietăților lui. Totalitatea proprietăților sistemului la un moment dat definește *starea* sistemului. Pentru o caracterizare cantitativă a stării sistemului, trebuie să dispunem de o unitate de măsură, bine definită, pentru fiecare proprietate şi să putem măsura toate proprietățile sistemului.

BCU "AUREL VLAICU" UNIVERSITY LIBRARY

Din cele de mai sus ar rezulta că un sistem este caracterizat printr-un mare număr de mărimi, de *parametri de stare* corespunzători proprietăților sistemului. Dar nu toți parametrii pot lua valori independente, între ei existând diferite relații.

Există un anumit număr de parametri *independenți* care determină starea sistemului, ceilalți (cei *dependenți*) putând fi determinați, pe baza relațiilor presupuse cunoscute, în funcție de parametrii independenți. Împărțirea în parametri independenți și parametri dependenți este oarecum arbitrară și poate fi diferită de la o situație la alta. Alegerea parametrilor independenți, pentru un sistem dat, este una dintre cele mai importante probleme cu care începe de fapt studiul sistemului respectiv. După cum vom vedea și în capitolele următoare, *fiecărei modalități prin care sistemul schimbă energie cu mediul exterior îi corespunde un parametru macroscopic independent*. Dacă un sistem este supus unei presiuni exterioare (schimbă energie mecanică cu mediul exterior), parametrul independent corespunzător este *presiunea* sau *volumul*, între aceștia existând o relație care se presupune cunoscută.

Din alt punct de vedere, parametrii de stare pot fi grupați în parametri *intensivi* (*de forță*) și parametri *extensivi* (*de poziție*). Parametrii intensivi, ca presiunea, intensitatea câmpului electric sau a câmpului magnetic, nu depind de configurația spațială a sistemului, în timp ce parametrii extensivi, ca volumul, energia, depind de întinderea sistemului. Dacă fiecare parametru intensiv are aceeași valoare în tot cuprinsul sistemului, atunci se spune că sistemul este *omogen*.

1.1.2. Contact. Izolare. Echilibru termodinamic

Cu toate că un sistem nu poate fi izolat complet de mediul exterior, pentru simplificarea unor probleme, se poate presupune că sistemul este izolat. De exemplu, dacă într-un vas cilindric, închis la ambele capete, separăm printr-un perete fix două cantități de gaz la presiuni diferite, presiunile în cele două compartimente vor rămâne diferite, oricât timp am aștepta. Se spune că cele două sisteme sunt *izolate* unul de altul în ceea ce privește parametrul intensiv presiune. Dacă peretele despărțitor devine un piston mobil fără frecare, presiunea celor două sisteme se egalează și spunem că s-a realizat un *contact* mecanic între ele.

Deci starea de contact sau izolare a unui sistem cu alt sistem (sau cu mediul exterior) se apreciază după valoarea parametrilor intensivi. Când un parametru intensiv al sistemului își păstrează valoarea un timp oricât de îndelungat, sistemul este izolat în privința acestui parametru. Când parametrul respectiv capătă aceeași valoare în sistem ca și în mediul exterior, sistemul este în contact (mecanic, termic, electric) cu mediul exterior.

Izolarea mecanică a unui sistem de mediul exterior se realizează cu ajutorul unui înveliș cu pereți nedeformabili. Dacă învelișul permite modificarea

stării sistemului *numai* prin efectuarea de lucru mecanic (nu şi prin transfer de căldură), atunci se numeşte înveliş *adiabatic*. Un înveliş care nu este adiabatic se numeşte înveliş *diaterm* (transparent pentru căldură). Izolarea perfectă a unui sistem este o idealizare, o ipoteză de lucru, în practică neexistând învelişuri perfect adiabatice sau perfect diaterme, ci doar învelişuri care aproximează cu o anumită precizie pe cele definite mai sus.

Dacă parametrii de stare ai unui sistem nu se modifică în timp, iar cei intensivi nu variază nici în spaţiu, spunem că sistemul este în stare de *echilibru*. O astfel de stare nu poate exista decât dacă şi parametrii respectivi ai mediului exterior nu variază în timp, sau dacă sistemul este izolat (nu schimbă energie cu mediul exterior).

Se poate întâmpla ca proprietăţile (parametrii) unui sistem să varieze în timp, chiar dacă aceiaşi parametri ai mediului exterior sunt constanţi, sau sistemul se află într-un înveliş izolator. Experienţa arată că, în aceste condiţii, după un timp suficient de lung, sistemul atinge o stare de echilibru termodinamic, parametrii intensivi având aceeaşi valoare, constantă, independentă de timp, în tot volumul sistemului. Această constatare se mai numeşte uneori şi *primul postulat al termodinamicii* (principiul echilibrului).

O măsură a vitezei cu care un sistem ajunge în starea de echilibru termodinamic este *timpul de relaxare,* definit ca intervalul de timp necesar pentru ca deviaţia unui parametru de stare de la valoarea sa de echilibru să scadă de e ori (e=baza logaritmilor naturali). Altfel spus, în intervalul de timp numit timp de relaxare, deviaţia de la valoarea de echilibru a unui parametru de stare scade la $1/e$ din valoarea iniţială. Acest timp variază în limite foarte largi; de la 10^{-6} secunde, timpul necesar pentru egalizarea presiunii într-un gaz omogen, până la câteva ore, zile sau săptămâni în cazul unor procese de difuzie în substanţe neomogene.

Stările de echilibru sunt uşor de caracterizat, întrucât parametrii intensivi ai sistemului sunt constanţi în timp şi spaţiu.. De aceea, mult timp, termodinamica a studiat numai aceste stări, ceea ce ne determină şi pe noi să ne limităm, pentru început, numai la termodinamica stărilor de echilibru.

1.1.3. Procese reversibile şi ireversibile

Schimbarea stării unui sistem se numeşte transformare sau *proces*. Dacă transformarea are loc în intervalul de timp de la t_1 la t_2 ($t_1<t_2$), starea la momentul t_1 se numeşte *stare iniţială*, iar starea la momentul t_2 se numeşte *stare finală* a sistemului. O stare intermediară la un moment dat oarecare t ($t_1<t<t_2$) poate fi de echilibru sau de neechilibru. Ca exemplu, să considerăm un gaz la presiunea p_1, închis într-un balon de volum V_1. Punând balonul în legătură cu un altul, vidat, gazul se va destinde şi va ocupa volumul total V_2 având presiunea p_2. Stările iniţială şi finală pot fi descrise prin cei doi parametri, p_1, V_1 şi respectiv p_2, V_2, însă pentru

a descrie o stare intermediară de neechilibru, este necesar să cunoaştem viteza, presiunea şi densitatea fiecărui element de volum din jurul oricărui punct situat în interiorul celor două baloane.

Prin proces *reversibil* se înţelege o asemenea schimbare în starea sistemului, care fiind efectuată în sens invers îl readuce în starea iniţială, astfel ca sistemul să treacă prin aceleaşi stări intermediare ca şi în procesul direct, dar în ordine inversă, prin aceasta starea corpurilor înconjurătoare rămânând neschimbată. Un asemenea proces este o idealizare, *toate procesele reale ce au loc în sisteme macroscopice sunt ireversibile*. Orice stabilire de echilibru constituie un proces ireversibil. Procesele reversibile nu sunt realizabile în natură, dar ele pot fi aproximate oricât de bine prin procese reale suficient de lente.

Să considerăm un gaz într-un cilindru cu piston, starea lui iniţială fiind caracterizată prin volumul V_i şi presiunea p_i. Imprimând o mică deplasare pistonului, gazul va suferi o transformare, trecând dintr-o stare de echilibru într-o altă stare de echilibru, dar prin intermediul unor stări de neechilibru.

Repetând operaţia, în acelaşi sens, de un număr de ori, gazul ajunge la volumul final V_f şi presiunea finală p_f, trecând succesiv prin stări de echilibru şi stări de neechilibru. Făcând deplasările intermediare foarte mici şi numărul lor foarte mare, la limită, toate stările intermediare pot fi considerate stări de echilibru, iar transformarea se numeşte *cvasistatică* (aproape statică).

Pentru a realiza o transformare reversibilă cât mai apropiată de sensul definiţiei de mai sus, trebuie să ne asigurăm că stările prin care trece sistemul în timpul transformării diferă foarte puţin de stările de echilibru. Prin urmare, o transformare reversibilă se poate realiza numai prin procese cvasistatice. Timpul de relaxare al sistemului ne permite să distingem procesele nestatice de cele cvasistatice. Dacă intervalul de timp în care se desfăşoară procesul este mai lung decât timpul de relaxare, procesul poate fi socotit cvasistatic. Transformările suferite de amestecul gazos din cilindrul unui motor cu explozie pot fi considerate, în primă aproximaţie, transformări cvasistatice, deşi decurg foarte repede; ele durează mult mai mult decât timpul de relaxare pentru egalizarea presiunii (prin fenomene aerodinamice).

Procesele, reversibile sau ireversibile, pentru care starea finală coincide cu starea iniţială a sistemului, se numesc *procese ciclice*, spre deosebire de celelalte, care poartă numele de *procese deschise*, sau neciclice.

Pentru uşurinţa urmăririi transformărilor suferite de sisteme, se utilizează reprezentările grafice sau diagramele. Din exemplele discutate mai sus, se poate vedea că numai stările de echilibru pot fi reprezentate grafic prin valorile parametrilor ce le caracterizează. Într-o stare de neechilibru, presiunea gazului are diferite valori în diferite puncte ale sistemului, deci nu putem reprezenta starea lui printr-un punct în planul p-V. În schimb, în cazul comprimării lente a gazului prin deplasarea pistonului, fiecare stare de echilibru este determinată de valorile

parametrilor p şi V. La limită, când numărul stărilor de echilibru intermediar este foarte mare, punctele lor reprezentative fiind foarte apropiate, formează curba ce descrie transformarea cvasistatică din starea p_i, V_i în starea p_f, V_f.

1.2. Temperatura empirică

Exemplele discutate în paragrafele anterioare au fost alese astfel încât să utilizăm, pe cât posibil, numai noţiunile introduse în cadrul mecanicii. Pentru a caracteriza efectele termice, am văzut că trebuie să introducem noţiunea de temperatură. Ca noţiune primară, temperatura este legată de senzaţia de cald sau rece pe care ne-o dau corpurile pe care le atingem. Cu toate că simţurile noastre ne permit o ordonare a corpurilor după gradul lor de încălzire, această ordonare este absolut subiectivă, după cum se poate verifica, şi de aceea este necesar să se dea o definiţie obiectivă temperaturii.

1.2.1. Echilibrul termic. Principiul zero al termodinamicii

Să analizăm din nou un fenomen mecanic, revenind la experimentul cu cele două cantităţi de gaz introduse într-un cilindru închis la capete şi separate printr-un piston, care se poate deplasa fără frecare. Cilindrul şi pistonul fiind confecţionate din materiale izolatoare, cele două sisteme (gazul din cele două compartimente) se consideră a avea învelişuri adiabatice, fiind doar în contact mecanic unul cu celălalt. Experienţa arată că, dacă presiunea în cele două sisteme (cele două compartimente) este aceeaşi, sistemele sunt în echilibru mecanic.

Să vedem dacă experimentul decurge în acelaşi mod şi când peretele despărţitor (pistonul) dintre cele două sisteme nu este adiabatic, ci diaterm, confecţionat dintr-un material bun conductor termic (argint, cupru etc.). În cazul anterior, nu avea importanţă dacă gazul dintr-un compartiment era mai cald decât celălalt. Se realiza doar un echilibru mecanic. În cazul al doilea (perete diaterm), chiar dacă presiunea în cele două compartimente este aceeaşi de la început, pistonul se va deplasa dinspre compartimentul mai rece spre cel mai cald, până ce se va realiza starea de echilibru mecanic şi termic a celor două sisteme, la o presiune diferită de cea iniţială. Realizarea echilibrului mecanic nu este suficientă pentru a se realiza echilibrul termodinamic a două sau mai multe sisteme. Egalitatea valorilor parametrului intensiv de natură mecanică, în cele două sisteme, nu este suficientă pentru a asigura echilibrul termic. Este necesar să aibă aceeaşi valoare şi un alt parametru intensiv, de natură termică, pe care îl vom denumi *temperatură empirică*.

Tot ca rezultat al unui număr mare de experimente, s-a constatat că, dacă atât sistemul A, cât şi sistemul B sunt în echilibru termic cu al treilea sistem C, atunci primele două sunt în echilibru termic între ele. Deci echilibrul termic are

proprietatea de *tranzitivitate*. Această constatare este numită uneori *al doilea postulat al termodinamicii* (iar după R.H. Fowler se numeşte *principiul zero al termodinamicii*). Aşadar, există un parametru de stare intensiv, numit temperatură empirică, a cărui valoare, aceeaşi în tot cuprinsul unui sistem izolat, determină starea de echilibru termic a acestuia.

1.2.2. Relaţii între temperatură şi alţi parametri de stare. Legile gazului ideal

Starea de echilibru termodinamic a unui sistem este complet determinată de parametrii de poziţie (de ex. volumul gazului) şi de temperatura empirică. Starea sistemului este caracterizată prin valoarea parametrilor de stare, ceea ce presupune cunoaşterea metodei de măsură pentru fiecare din aceştia. Dacă parametrii de poziţie (volumul unui gaz, lungimea unui fir etc.) sunt relativ uşor de măsurat direct, temperatura nu poate fi măsurată în acelaşi mod.

Experimental s-a constatat că modificarea temperaturii unui corp, înregistrată chiar numai prin simţurile noastre, este însoţită de modificarea altor caracteristici ale corpului (volumul sau presiunea unui gaz, lungimea unui fir, rezistenţa electrică a unui conductor, culoarea unui corp adus la incandescenţă etc.). Aceasta constituie dovada existenţei unei relaţii între temperatură şi ceilalţi parametri de stare ai sistemului, ceea ce ne permite să măsurăm temperatura prin măsurarea directă a altor parametri de stare (măsurare indirectă). Relaţia existentă între parametrii de stare se numeşte *ecuaţia de stare* şi se stabileşte fie pe cale experimentală, fie în cadrul fizicii statistice.

Pentru măsurarea temperaturii nu este necesară utilizarea ecuaţiei de stare, ci numai o relaţie între temperatură şi un parametru de stare convenabil ales. Relaţia cea mai convenabilă este aceea care exprimă o dependenţă liniară. Notând cu X valoarea parametrului de stare direct accesibil măsurătorii, temperatura va fi dată de relaţia $t=aX+b$, în care a şi b sunt două constante ce urmează să fie determinate. Alegerea valorilor coeficienţilor a şi b este o problemă de convenţie. Constanta a determină unitatea de măsură, iar constanta b fixează originea scării alese.

Studiind gazele prin măsurarea presiunii, volumului şi temperaturii (cu un termoscop), s-a constatat că, la presiuni mici, toate gazele se comportă la fel. Pentru a desemna această stare a gazelor, s-a introdus noţiunea de *gaz ideal* sau *gaz perfect*. Un gaz poate fi considerat perfect când între presiunea, volumul şi temperatura lui există o relaţie în care nu intră vreo constantă particulară, specifică acelui gaz. În teoria cinetico-moleculară se precizează condiţiile de structură, la scară atomică, pe care trebuie să le îndeplinească un gaz pentru a fi considerat perfect sau ideal.

Prin măsurarea presiunii, volumului şi temperaturii unei cantităţi date de gaz, supuse la diferite transformări, s-au stabilit legile cunoscute sub denumirea de *legile gazului ideal*.

Legea compresibilităţii izoterme, descoperită de R. Boyle (1627-1691) în anul 1664 şi studiată de E. Mariotte (1620-1684) în anul 1676, exprimă constanţa produsului dintre presiunea şi volumul unei cantităţi de gaz cu masa m, la temperatură constantă:

$$pV = p_0V_0 = const. \qquad (t \text{ şi } m\text{=const.}) \qquad (1.1)$$

Legea dilatării izobare, descoperită de Gay-Lussac (1778-1850) în anul 1802, exprimă dependenţa liniară de temperatură a volumului unui gaz cu masa m, când presiunea rămâne constantă

$$V = V_0(1+\alpha t) \qquad (\text{p şi m = const.}). \qquad (1.2)$$

S-a notat cu V_0 volumul gazului la temperatura t=0 °C.

Legea de variaţie a presiunii la volum constant (J.A. Charles, 1746-1823) exprimă dependenţa liniară a presiunii unui gaz când volumul său este menţinut constant:

$$p = p_0(1+\beta t) \qquad (\text{V şi m=const.}). \qquad (1.3.)$$

Aici p_0 reprezintă presiunea la t=0 °C.

Pentru măsurarea temperaturii t care intervine în aceste relaţii, se poate utiliza un termometru cu mercur sau cu alcool, etalonat în raport cu temperatura de topire a gheţii şi cea de fierbere a apei, la presiune normală. Atribuind temperaturii de topire a gheţii valoarea T_0=273,15 K, obţinem o scară cu un singur punct fix (vezi § 1.2.4) şi, cu ajutorul relaţiei $T=t+T_0$, legile gazului ideal se scriu sub forma:

$$\frac{V}{T} = \frac{V_0}{T_0}. \qquad (1.2')$$

$$\frac{p}{T} = \frac{p_0}{T_0}. \qquad (1.3')$$

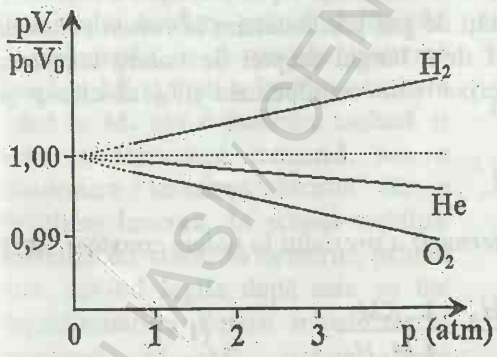


Fig. 1.1

Experimentele efectuate cu diverse gaze, la diferite presiuni, au pus în evidenţă caracterul limită al acestor legi. Dacă ne referim la legea Boyle-Mariotte, în coordonate p-V, ecuaţia pV=const. se reprezintă printr-o hiperbolă echilateră, eventualele abateri de la această lege fiind greu de observat. În *coordonatele Amagat*, izotermele pV=f(p) sunt drepte cu o mică pantă pozitivă sau negativă (fig. 1.1). Pe măsură ce presiunea gazului

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

scade, toate dreptele converg spre o valoare unică, bine determinată, a produsului pV. Este evident că legea Boyle-Mariotte reprezintă un *caz limită* al legii compresibilității izoterme a gazelor reale.

La temperatură constantă, pentru o cantitate dată de gaz, produsul pV tinde la o valoare limită, constantă, când presiunea gazului tinde la zero:

$$\lim_{p \to 0}(pV) = const \quad (t \text{ şi } m\text{=const.}).$$

Caracterul de legi limită poate fi evidenţiat şi pentru celelalte două legi, a lui Gay-Lussac şi a lui Charles. Reprezentând grafic produsul pV funcţie de p, la diferite temperaturi, obţinem izotermele din figura 1.2. Starea iniţială a gazului la temperatura 0 °C este reprezentată prin punctul de abscisă M_0 pe izoterma de 0 °C. O încălzire de la 0 °C la t °C, la *presiunea constantă* p_0, este reprezentată prin segmentul M_0H, limitat de cele două izoterme, de 0 °C şi t °C.

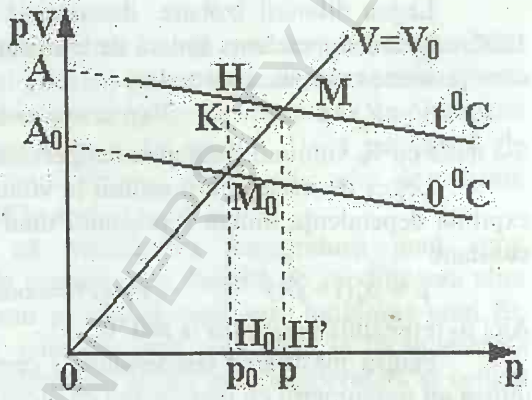


Fig. 1.2

Raportul

$$\frac{V_t - V_0}{V_0 t} = \alpha_0^t$$

defineşte *coeficientul mediu de dilatare termică la presiune constantă*, între 0 °C şi t (°C), şi poate fi exprimat astfel:

$$\alpha_0^t = \frac{1}{t}\frac{p_0V_t - p_0V_0}{p_0V_0} = \frac{1}{t}\frac{HH_0 - M_0H_0}{M_0H_0} = \frac{1}{t}\frac{HM_0}{M_0H_0}. \qquad (1.4)$$

O transformare a aceleiaşi cantităţi de gaz prin încălzire la *volum constant* va fi reprezentată prin segmentul M_0M de-a lungul dreptei de volum constant, $V=V_0$. În punctul M, gazul este caracterizat prin coordonatele pV_0, abscisa p şi temperatura t. Raportul

$$\frac{1}{t}\frac{p_t - p_0}{P_0} = \beta$$

defineşte *coeficientul mediu de variaţie termică a presiunii la volum constant*, între 0 °C şi t °C, putând fi exprimat şi astfel:

$$\beta_0^t = \frac{p_tV_0 - p_0V_0}{p_0V_0} = \frac{1}{t}\frac{KH_0 - M_0H_0}{M_0H_0} = \frac{1}{t}\frac{KM}{M_0H_0}. \qquad (1.5)$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În concluzie, coeficientul α_0' este diferit de coeficientul β_0', pentru gaze reale (la presiuni diferite de zero). Această diferență poate fi reprezentată prin diferența între segmentele HM_0 și KM_0. Făcând presiunea p_0 să tindă la zero, punctul M_0 tinde spre A_0, iar punctele K, H și M tind să se suprapună cu punctul A. Deci segmentele HM_0 și KM_0 au aceeași limită comună, AA_0. Coeficienții α_0' și β_0' (rel. 1.4 și 1.5) devin egali când presiunea tinde la zero, luând valoarea

$$\alpha_0 = \beta_0 = \frac{1}{t}\frac{A_0A}{OA_0}. \qquad (1.6)$$

Coeficientul de dilatare α, măsurat la presiunea de o atmosferă, pentru diferite gaze are valori diferite, dar foarte apropiate. De exemplu, pentru hidrogen are valoarea 0,0036600 K^{-1}, iar pentru azot 0,0036700 K^{-1}.

Un mare număr de experimente efectuate cu diverse gaze și la diferite presiuni inițiale p_0 au arătat că, atunci când presiunea tinde spre zero, coeficienții medii de variație a presiunii și coeficienții medii de dilatare tind spre o aceeași limită, independent de gaz și temperatură. Valoarea lor admisă în prezent este

$$\alpha_0 = \beta_0 = 0,0036609 = \frac{1}{273,15}\ K^{-1}. \qquad (1.7)$$

Observăm că această valoare este cuprinsă între valorile măsurate pentru hidrogen și azot.

1.2.3. Ecuații de stare

În coordonatele *p-V*, starea gazului ideal în punctul M_0 este caracterizată prin parametrii p_0, V_0 și T_0. Schimbarea stării acestei cantități de gaz din punctul figurativ M_0 în punctul M (fig. 1.3) se poate realiza în mai multe moduri, pe mai multe căi. De exemplu, o destindere izotermă până în M' și apoi o încălzire izobară până în M, sau o încălzire izobară și apoi o destindere izotermă, sau o destindere izotermă urmată de o încălzire izocoră. În scopul stabilirii ecuației de stare, să urmărim primul caz, scriind legile după care au loc transformările. Pentru transformarea izotermă $M_0 \rightarrow M'$, scriem legea

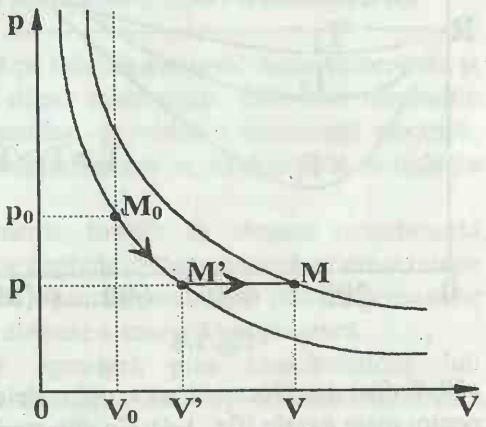


Fig. 1.3

Boyle-Mariotte:

$$p_0V_0 = pV',$$

iar pentru transformarea M'→M, scriem legea Gay-Lussac sub forma:

$$\frac{V'}{T_0} = \frac{V}{T} \text{ sau } V = V'(1+\alpha t).$$

Eliminând pe V' între cele două relaţii, obţinem *legea transformării generale* a gazului ideal:

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_0V_0}{T_0} \text{ sau } pV = p_0V_0(1+\alpha t). \qquad (1.8)$$

Mărimile p_0, V_0, T_0 (sau α), fiind constante pentru o cantitate dată de gaz, înseamnă că am obţinut o relaţie între p,V şi T, care constituie *ecuaţia de stare a gazului ideal* (relaţia 1.8).

Valorile constantelor se determină luând în considerare condiţiile în care se află gazul în starea M_0. Temperatura este 0 °C, corespunzându-i T_0=273,15 K, iar presiunea este presiunea atmosferică normală, p_0=760 torr=1,01325×10^5 N/m^2. Volumul V_0 al unui gaz la temperatura T_0 şi presiunea p_0 este o mărime ce trebuie măsurată.

Amintim că legea Boyle-Mariotte, legea volumelor constante a lui Gay-Lussac şi legea proporţiilor multiple a lui Dalton i-au permis lui Avogadro să facă ipoteza că *volume egale de gaze, măsurate în aceleaşi condiţii de presiune şi temperatură, conţin acelaşi număr de molecule*. Deci în condiţii normale, volumul molar are aceeaşi valoare pentru orice gaz. Într-adevăr, numeroase experimente, efectuate cu câte un mol (molul va fi definit în paragraful 6.1.2) din diferite gaze, au arătat că, la aceeaşi temperatură, izotermele trasate au aceeaşi ordonată în origine (fig. 1.1). Alt şir de experimente, efectuate cu un mol dintr-un gaz oarecare, dar la diferite temperaturi, a arătat că izotermele $pV/\nu T$=f(p) intersectează axa ordonatelor într-un singur punct, unul şi acelaşi pentru toate gazele (fig. 1.4). Cu alte cuvinte, cantitatea pV/T pentru un mol de gaz sau $pV/\nu T$ pentru ν moli este aceeaşi pentru toate gazele, când presiunea tinde spre zero.

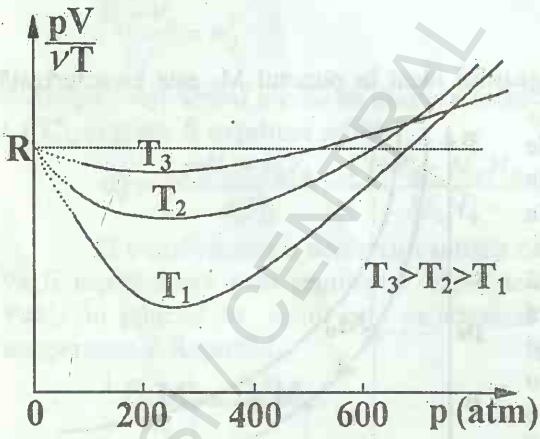


Fig. 1.4

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Această cantitate se notează cu R şi se numeşte *constanta universală a gazelor*. Universală în sensul că este aceeaşi pentru toate gazele:

$$R = \frac{pV}{\nu T} = \frac{pV_\mu}{T} \quad \text{sau} \quad pV = \nu RT . \tag{1.9}$$

Pentru gazul ideal, raportul $pV/\nu T$ este egal cu R la orice presiune (fig. 1.4). Dacă determinăm pe cale experimentală valoarea lui R (R=8.314472 J/mol·K), putem calcula valoarea volumului molar $V_{\mu 0}$ pentru gazul ideal, la T_0=273,15 K şi p_0=1,01325×10^5 N/m^2:

$$V_{\mu 0} = \frac{RT_0}{p_0} = \frac{8{,}314\ \text{Jmol}^{-1}K^{-1} \cdot 273{,}15\ \text{K}}{1.013125\times10^5\ \text{Nm}^{-2}} = \tag{1.10}$$

$$= 22{,}41\times10^{-3}\ \text{m}^3 \cdot mol^{-1} = 22{,}41\ \text{m}^3 \cdot kmol^{-1}$$

Tot în condiţii normale de temperatură şi presiune, volumul molar al hidrogenului este de 22,415 m^3·kmol^{-1}, aproximând foarte bine volumul molar al gazului ideal.

Ecuaţia de stare a gazului ideal (ec. 1.9) descrie starea unui sistem simplificat, idealizat, presupus a-şi păstra caracteristicile într-un interval foarte larg de temperatură şi presiune. În realitate, atunci când un gaz oarecare este răcit şi comprimat, el trece în stare lichidă. Evident că în apropierea acestei tranziţii, gazul nu mai poate fi considerat nici măcar aproximativ ca ideal, iar ecuaţia sa de stare va fi cu totul alta.

Experimental sau teoretic, pot fi stabilite ecuaţii de stare şi pentru sisteme în stare lichidă sau solidă.

1.2.4. Termometre primare şi secundare. Scări termometrice

Măsurarea temperaturii se bazează pe relaţiile existente între temperatură şi alte proprietăţi ale corpurilor, accesibile direct măsurătorii. Cele mai răspândite termometre se bazează pe dilatarea corpurilor, pe variaţia rezistenţei electrice, variaţia tensiunii electromotoare a termocuplurilor sau pe modificările în radiaţia corpurilor incandescente.

Pentru construirea unui termometru, trebuie să alegem o *substanţă termometrică* şi o *mărime termometrică* ce depinde de temperatură printr-o relaţie cunoscută, de preferinţă liniară. Unitatea de măsură se stabileşte prin alegerea unor fenomene uşor reproductibile, cărora li se atribuie o anumită temperatură.

Calitatea unui termometru se apreciază prin caracteristicile lui: sensibilitatea şi reproductibilitatea. Alegerea unui anumit tip de termometru este dictată de condiţiile concrete în care urmează să fie utilizat.

În calitate de *termometru primar* a fost ales termometrul cu gaz, prezentat schematic în figura 1.5. El poate avea diferite forme ale balonului B şi diferite

sisteme de a păstra gazul la acelaşi volum, sau la aceeaşi presiune, pentru a măsura presiunea, sau volumul şi, pe baza legilor gazului ideal, să cunoaştem temperatura. Păstrând volumul constant, prin ridicarea sau coborârea vasului V (astfel ca nivelul mercurului din braţul stâng să fie adus în dreptul unui reper I_1), presiunea gazului va fi dată de suma (sau diferenţa) dintre presiunea atmosferică şi diferenţa de nivel h între coloanele de mercur (fig. 1.5). Limita superioară de utilizare este impusă de temperatura de topire a materialului (sticlă, cuarţ, platină) din care se construieşte balonul. Gazul utilizat este hidrogenul între -200 °C şi +300 °C, azotul la temperaturi înalte şi heliul la temperaturi joase, putându-se atinge 1,4 K dacă se lucrează la presiuni reduse (12 torr la 0 °C). Măsurătorile comportă un număr însemnat de corecţii, care se efectuează numai în laboratoarele specializate.

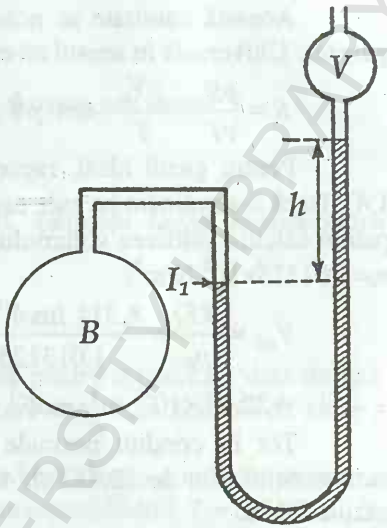


Fig. 1.5

Termometrele secundare utilizează alte substanţe termometrice şi se etalonează în raport cu cel primar.

Termometrele cele mai răspândite sunt cele *cu lichid*, *termometrele cu rezistor* şi *termoelementele* (*termometrele termoelectrice*). Termometrele cu lichid (pentan, alcool, mercur) se utilizează între -200 °C şi 600 °C, limitele fiind impuse de solidificarea lichidului, pe de o parte, şi de topirea sticlei, pe de altă parte.

Termometrele cu rezistor, utilizând fire de platină, se folosesc într-un interval mai larg de temperaturi (10-1300 K), iar dacă se foloseşte un fir de cupru, domeniul de măsură este mai redus. Cel mai des utilizat este termometrul cu platină, cu care se asigură o bună reproductibilitate şi o sensibilitate ridicată, dar se folosesc şi alte metale pure, mai rar aliaje.

Termometrele cu semiconductori (cu termistori) sunt mult mai sensibile decât cele cu fire metalice, dar domeniul de temperaturi în care pot fi utilizate este mai îngust şi cu sensibilităţi diferite. Pentru temperaturi joase, sub 20 K, se utilizează termometre cu plumb, carbon sau germaniu.

Termometrele termoelectrice au o largă răspândire, mai ales pentru măsurarea diferenţelor de temperatură. Două fire din metale diferite, sudate la capete, formează un *termocuplu*. Tensiunea electromotoare care apare în circuit când între cele două suduri se menţine o diferenţă de temperatură este aproximativ proporţională cu diferenţa de temperatură. Pentru unele perechi de metale, abaterea de la liniaritate poate fi foarte mare. Ca urmare, termocuplurile din anumite metale

BCU TIMIŞOARA - UNIVERSITY LIBRARY

se utilizează în anumite intervale de temperatură, restricția fiind impusă și de eventualele transformări ce pot apărea în metale la temperaturi înalte:

cupru-constantan	între -200 °C și +350 °C
fier-constantan	între 0 °C și +750 °C
chromel-alumel	între -200 °C și +1100 °C
chromel-constantan	între 20 °C și +1000 °C
platină-platină+rhodiu 10%	până la 1400-1600 °C.

La temperaturi înalte, se mai utilizează și termocupluri din platină cu iridiu, sau ambele fire din platină cu rhodiu, dar în diferite proporții. Termocuplul din wolfram și wolfram aliat cu rheniu (26 %) se poate utiliza, în atmosferă neutră, până la 2600 °C.

Termometrele termoelectrice prezintă marele avantaj că permit măsurarea cu precizie a unor mici diferențe de temperatură, dar pentru măsurarea temperaturii unui corp este necesară utilizarea unui termostat în care să se afle sudura de referință. În domeniul temperaturilor mai mari de 1500 °C, atât termocuplurile, cât și termorezistorii trebuie protejate de acțiunea mediului în care se află, pentru a nu le schimba proprietățile și în consecință legea de variație a mărimii termometrice cu temperatura.

Pirometrele optice sunt destinate măsurării temperaturilor înalte și se bazează pe legile radiației corpului negru (vezi § 2.2.2.). Etalonarea se face în raport cu temperatura de solidificare a aurului, punct fix stabilit cu ajutorul termometrului cu gaz. Un pirometru monocromatic simplu este cel bazat pe fenomenul de dispariție a imaginii filamentului unui bec cu incandescență. Un sistem de lentile ne permite să privim în același timp imaginea corpului incandescent O (fig. 1.6), a cărui temperatură dorim să o măsurăm, suprapusă cu filamentul incandescent L, încălzit prin efect Joule. Dacă inițial filamentul este la o temperatură mai joasă, el apare negru pe un fond luminos. Mărind intensitatea curentului prin filament, la un moment dat imaginea acestuia dispare, nu mai poate fi distinsă. Curba de etalonare trasată pentru un anumit filtru F ne dă temperatura corpului O în funcție de intensitatea

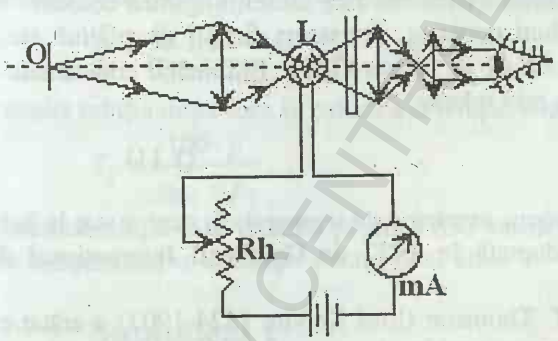


Fig. 1.6

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

curentului prin filament. Un pirometru optic de calitate superioară permite măsurarea unor temperaturi de ordinul a 2000 °C, cu o eroare de numai 3-5 °C.

Măsurarea temperaturilor foarte joase întâmpină serioase dificultăți. Măsurarea tensiunii vaporilor de heliu constituie mijlocul cel mai la îndemână, până la 0,3 K, iar la temperaturi mai joase se utilizează demagnetizarea adiabatică a unor săruri paramagnetice, aceasta fiind şi metoda de obținere a temperaturilor foarte joase.

Toate termometrele descrise mai sus permit indicarea egalității temperaturii a două corpuri sau constanța temperaturii unui corp. Măsurarea temperaturii presupune cunoaşterea relației între temperatura t şi mărimea termometrică aleasă, X. O relație liniară de forma $t=aX+b$ este cea mai avantajoasă pentru stabilirea unei scări de temperaturi. În scopul realizării practice a unei scări termometrice general valabile, s-au ales diferite substanțe termometrice (alcool, mercur, hidrogen, azot, heliu etc.) dar valorile constantelor a şi b, din relația de mai sus, s-au determinat utilizând cea mai răspândită substanță, apa. Diferența între temperatura de fierbere t_f şi temperatura de solidificare t_s ale apei, în condiții normale, a fost aleasă ca interval standard de temperatură. Gradul Celsius, unitatea de măsură, a fost ales ca fiind a suta parte din acest interval, construindu-se astfel scara centesimală sau *scara Celsius*, în memoria suedezului Celsius (1701-1744). În această scară, temperatura de solidificare a apei se consideră zero, t_s=0 °C, iar temperatura sa de fierbere este t_f=100 °C. În scara Fahrenheit, t_s=32 °F şi t_f=212 °F, iar în scara Réaumur, t_s=0 °R şi t_f=80 °R.

Alegând cele două puncte fixe în scara Celsius şi măsurând valorile corespunzătoare, X_0 şi X_{100}, ale mărimii termometrice alese (lungimea coloanei de mercur, presiunea gazului la volum constant, rezistența firului de platină etc.), obținem trei ecuații: $t=a\cdot X+b$; $0=a\cdot X_0+b$ şi $100=a\cdot X_{100}+b$. Eliminând constantele a şi b, putem determina temperatura prin relația:

$$t = 100\frac{X - X_0}{X_{100} - X_0}. \qquad (1.11)$$

În acest mod s-a stabilit *scara empirică* de temperaturi, care a stat la baza *scării practice internaționale*, adoptată în 1927 de Comitetul Internațional de Măsuri şi Greutăți.

Încă din anul 1854, W. T. Thomson (lord Kelvin, 1824-1907) a arătat că alegerea a două puncte fixe este o problemă convențională, necesară pentru termometria practică şi acceptabilă pentru acel stadiu de dezvoltare a ştiinței, dar pentru scopuri teoretice, trebuie să se stabilească o scară cu un singur punct fix. În anul 1954, a 10-a Conferință Generală de Măsuri şi Greutăți a hotărât introducerea *scării absolute* de temperaturi, alegând ca punct fix temperatura punctului triplu al apei. Prin scară absolută înțelegem o scară care este *independentă de proprietățile vreunei substanțe oarecare*. Definirea şi realizarea ei în practică vor fi discutate în

paginile următoare. Noțiunea de scară termodinamică va fi introdusă cu ocazia expunerii principiului al doilea al termodinamicii.

Dacă în relația dintre temperatură și mărimea termometrică alegem constanta b egală cu zero, ecuația devine $T=a\cdot X$, cu valoarea corespunzătoare punctului triplu al apei $T_{tr}=a\cdot X_{tr}$, ceea ce ne permite să determinăm temperatura în raport cu un singur punct fix:

$$T=\frac{X}{X_{tr}}T_{tr}. \qquad (1.12)$$

Temperatura punctului triplu este temperatura la care gheața, apa lichidă și vaporii săi coexistă în stare de echilibru. Această temperatură se poate măsura cu o eroare de $\pm 10^{-4}$ °C, în timp ce temperatura de topire a gheții se măsoară cu o eroare de $\pm 2\times 10^{-4}$ °C, iar temperatura de fierbere a apei cu o eroare minimă de $\pm 2\times 10^{-3}$ °C. Starea triplă a apei este bine determinată și se obține la presiunea de 4,58 torr. Valoarea acestei temperaturi s-a ales T_{tr}=273,15 K (Kelvinul fiind unitatea de măsură a temperaturii absolute), cu scopul de a nu afecta cu nimic scara practică internațională utilizată în toate laboratoarele din lume. În această scară, temperatura de topire a gheții este de 273,15 K, iar temperatura de fierbere a apei este egală cu 373,15 K. Deci gradul Celsius, ca interval de temperatură, este egal cu Kelvinul.

Pe baza legilor gazului ideal s-a stabilit *scara normală de temperaturi*, alegându-se ca substanță termometrică hidrogenul, păstrându-se ca unitate de temperatură gradul Celsius și convenindu-se ca termometrul cu gaz utilizat să funcționeze la volum constant. Măsurând presiunea gazului p_{100} la temperatura de fierbere T_{100} a apei și presiunea p_0 la temperatura de topire a gheții T_0, din relațiile

$$\frac{p}{T}=\frac{p_0}{T_0}=\frac{p_{100}}{T_{100}} \text{ și } T_{100}-T_0=100,$$

rezultă relația după care se calculează temperatura T_g a gazului având presiunea p:

$$T_g=\frac{100\cdot p}{p_{100}-p_0}. \qquad (1.13)$$

Această relație este valabilă pentru orice valoare a presiunii p_0, dar scara normală de temperaturi se definește pentru p_0=1 atm.

Supliment I

(a) Presiuni parțiale. Legea lui Dalton

Dacă sistemul studiat este constituit dintr-un amestec de gaze perfecte care nu reacționează chimic între ele, atunci *presiunea p a amestecului este egală cu suma presiunilor parțiale ale constituenților.* Această afirmație este cunoscută ca *legea lui Dalton*. Presiunea parțială p_i a unui constituent format din ν_i moli, într-un

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

amestec de gaze perfecte la presiunea p, volumul V şi temperatura T, este presiunea pe care ar avea-o acel constituent dacă cei ν_i moli ar ocupa singuri întreg volumul V al amestecului la temperatura T. Pentru fiecare constituent putem scrie ecuaţia de stare:

$$p_1V = \nu_1 RT,\ p_2V = \nu_2 RT,\ldots\ p_kV = \nu_k RT\,. \qquad \text{(I.1)}$$

Însumând membru cu membru aceste relaţii:

$$(p_1 + p_2 + .. + p_k)V = (\nu_1 + \nu_2 + ... + \nu_k)RT\,, \qquad \text{(I.2)}$$

obţinem ecuaţia de stare a amestecului format din numărul total de moli ($\nu = \nu_1 + \nu_2 + ... + \nu_k$) şi având presiunea egală cu suma presiunilor parţiale:

$$p = p_1 + p_2 + .. + p_k\,. \qquad \text{(I.3)}$$

(b) Scara absolută de temperaturi

Temperatura T_g definită prin relaţia (1.13) nu este o temperatură absolută, întrucât depinde de substanţa termometrică, hidrogen sau heliu şi de presiunea iniţială p_0. Înlăturarea acestor neajunsuri se face prin trecere la limită. Făcând presiunea p_0 să tindă spre zero, gazul tinde spre starea lui ideală şi astfel vom defini o *scară absolută de temperaturi*, independentă de natura gazului.

Scara absolută a gazului ideal este experimental accesibilă cu o mare precizie. Coeficienţii A şi B din relaţia $pV = A + B \cdot p$ pot fi măsuraţi cu o eroare mai mică de 10^{-6}.

Alegând ca reper nu temperatura de topire a gheţii, ci temperatura punctului triplu al apei, relaţia (1.12) ne conduce la

$$T = \frac{p}{p_{tr}} T_{tr}\,. \qquad \text{(I.4)}$$

Scara extrapolată a gazului ideal, în care temperatura este definită prin relaţia

$$T = 273{,}16\ \text{K} \cdot \lim_{p \to 0} (p/p_{tr})\,, \qquad \text{(I.5)}$$

este identică cu scara absolută de temperaturi, în tot intervalul de temperaturi în care se poate utiliza un termometru cu gaz. Folosirea termometrelor cu gaz în practică este imposibilă în afara laboratoarelor specializate, unde se utilizează pentru determinarea cu mare precizie a punctelor fixe, a reperelor termometrice.

Aşadar, se impune stabilirea unor procedee de măsurare a temperaturii cu o precizie suficient de bună şi utilizabile în practica de laborator sau industrială. Pentru aceasta, Conferinţele Generale de Măsuri şi Greutăţi, în special cea din 1948, au ales termometrele corespunzătoare, fixând pentru fiecare domeniul de temperatură şi condiţiile de utilizare. Domeniile sunt determinate (delimitate) prin două puncte fixe primare şi între ele se precizează formula de interpolare, astfel

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

încât fiecare termometru să indice o temperatură cât mai apropiată de temperatura absolută definită prin scara gazului ideal. Prin această precizare a aparatelor şi metodelor de măsurare a temperaturii, se defineşte *Scara Internaţională Practică de Temperatură* (1968). Punctele fixe sau reperele termometrice (ale căror valori sunt indicate în tabelul I.1) sunt măsurate cu precizie din ce în ce mai bună şi corecţiile aduse se adoptă în cadrul Conferinţelor Generale de Măsuri şi Greutăţi.

În intervalul de la -259,34 °C la 630,74 °C, temperatura se măsoară cu ajutorul termometrului cu fir de platină, firul utilizat având caracteristici standard, bine precizate. Intervalul de temperaturi fiind destul de larg, a fost împărţit în cinci subintervale, pentru fiecare precizându-se legea de variaţie a rezistenţei cu temperatura.

În intervalul de la 630,74 °C la 1064,43 °C, scara internaţională practică de temperatură se stabileşte cu ajutorul termometrului termoelectric utilizând un termocuplu din platină şi platină cu 10 % rhodiu.

În domeniul temperaturilor înalte, scara internaţională practică se extinde cu ajutorul pirometrelor optice, bazate pe legile radiaţiei corpului negru (vezi § 2.2.2).

Tabelul I.1. Puncte fixe termometrice

Starea sistemului	Temperatura	
	°C	K
Temperatura punctului triplu al apei (la 4,58 torr)	0,01	273,16
Temperatura punctului triplu al hidrogenului	-259,34	13,81
Temperatura de fierbere a hidrogenului	-252,87	20,28
Temperatura de fierbere a apei	100	373,15
Temperatura de solidificare a staniului	231,9681	505,1181
Temperatura de solidificare a aurului	1064,43	1337,58
Temperatura de fierbere a heliului	-268,935	4,215
Temperatura de fierbere a azotului	-195,802	77,348
Temperatura de solidificare a mercurului	-38,862	234,288
Temperatura de îngheţare a apei	0	273,15
Temperatura de solidificare a stibiului	631,74	903,89
Temperatura de solidificare a wolframului	3387	3660

Obs. Toate temperaturile, cu excepţia punctelor triple, sunt măsurate la presiunea atmosferică normală (101325 N/m^2).

(c) Termometrul cu gaz

Funcţionarea sa are la bază transformarea izocoră a gazului ideal, utilizat ca substanţă termometrică. Temperatura absolută, T, măsurată cu acest termometru, este dată de relaţia (1.13):

$$T = \frac{100p}{p_{100} - p_0}, \qquad \text{(I.6)}$$

în care p reprezintă presiunea corespunzătoare a gazului.

Dispozitivul de laborator este de tipul aceluia din figura 1.5, în care gazul de lucru este aerul. Determinarea presiunii gazului (în torr) în balon se face pe baza relației

$$p = H \pm h, \qquad \text{(I.7)}$$

unde H este presiunea atmosferică măsurată (în torr) cu barometrul din laborator, iar h reprezintă diferența de nivel între coloanele de mercur din cele două ramuri ale manometrului.

Volumul gazului se menține constant prin manevrarea brațului drept al manometrului, până când nivelul mercurului din brațul stâng atinge indicele I_1.

Balonul B se introduce într-un vas care conține apă și gheață în echilibru termic și se măsoară diferența de nivel h_0 între coloanele de mercur din manometru. Încălzind vasul (cu o plită electrică), operațiile se repetă la intervale de 5-10 minute, inclusiv la fierberea apei, când se măsoară diferența de nivel h_{100}.

Cu ajutorul relațiilor (I.6) și (I.7), se determină valorile temperaturii pentru fiecare măsurare efectuată.

Precizia determinărilor poate fi crescută prin introducerea unor corecții. Corecția de volum ține cont de dilatarea *reală* a balonului, ceea ce face ca transformarea gazului să nu mai fie izocoră, ci generală. Corecția de presiune se referă la reducerea la zero a citirilor pentru h, efectuate la temperatura camerei, pentru a se obține o valoare mai exactă a presiunii cu relația (1.15).

(d) Termometrul cu rezistor

Termometrele cu rezistor utilizează ca mărime termometrică rezistența electrică a metalelor, fiind utilizate materiale cu coeficienți de temperatură ai rezistenței electrice de valori mari, de exemplu platina, sau cuprul, pentru intervale mai restrânse de temperatură.

Pentru intervale determinate de temperatură, experimental se constată o variație liniară a rezistenței unui conductor metalic cu temperatura (măsurată cu ajutorul termometrului cu gaz sau a altui termometru etalonat în raport cu acesta), după o lege de forma:

$$R = R_0(1 + \alpha \cdot t), \qquad \text{(I.8)}$$

unde R este valoarea rezistenței electrice a metalului la temperatura t °C, R_0-rezistența acestuia la 0 °C, iar α-coeficientul de temperatură (coeficientul termic) al rezistenței electrice. Pentru metale pure, la temperaturi obișnuite, α este egal cu circa 4×10^{-3} grd^{-1}.

Din relația (I.8) se obține:

$$t = \frac{R - R_0}{R_0 \alpha}. \qquad (I.9)$$

Așadar, pentru un anumit conductor metalic (de exemplu un fir subțire bobinat pe un suport izolator), dacă sunt cunoscute mărimile R_0 și α, se poate determina, din relația (I.9), temperatura t la care se găsește conductorul, măsurându-se rezistența R a acestuia. Acesta este principiul de măsurare a temperaturii cu termometrul cu rezistor.

Valoarea R_0 se poate determina măsurând rezistența conductorului introdus într-un amestec de apă și gheață în echilibru.

Coeficientul α poate fi determinat cunoscând rezistențele R_1 și R_2 ale conductorului la două temperaturi date, t_1, respectiv t_2:

$$\alpha = \frac{R_2 - R_1}{R_1 t_2 - R_2 t_1}. \qquad (I.10)$$

În laborator se efectuează *etalonarea* termometrului realizat dintr-un fir de cupru, adică înregistrarea simultană a valorilor temperaturii cu un termometru de laborator, și ale rezistenței electrice, cu un multimetru digital, pe un interval de temperatură cuprins între punctul de topire a gheții și cel de fierbere a apei. Primul punct de referință se atinge plasând termometrul cu rezistor într-un vas conținând un amestec de gheață și apă în echilibru (un vas Dewar). Celelalte determinări se efectuează în încălzirea vasului (pe o plită electrică), care continuă până la fierberea apei.

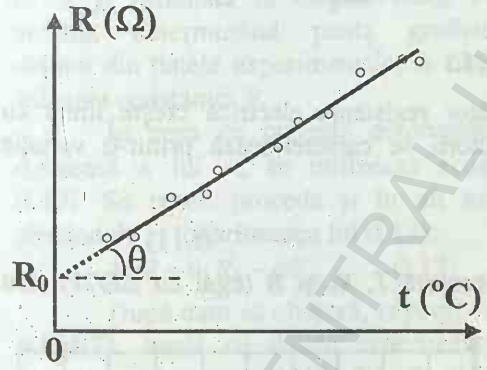


Fig. I.1

Pe baza datelor înregistrate, se trasează curba de etalonare, adică graficul $R=f(t)$, care este un segment de dreaptă (fig. I.1).

Determinând ordonata la origine, se obține valoarea lui R_0, iar din panta fizică a graficului, $\mathrm{tg}\theta = dR/dt = \alpha R_0$, rezultă produsul celor două necunoscute. Așadar, din grafic se obțin atât valoarea lui lui R_0, cât și a lui α, o măsură a sensibilității ($S \equiv \mathrm{tg}\theta$) termometrului.

Se poate proceda și în alt mod. Valoarea lui α se determină din relația (I.10), cu o pereche de puncte mai depărtate, după care din valoarea pantei fizice se obține R_0, presupunând valabilă relația (1.8).

Valorile pentru α și R_0 astfel determinate se înlocuiesc în (I.9), obținându-se

BCU "I. C. CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

temperatura t_x măsurată cu termometrul astfel etalonat.

Cu ajutorul acestui termometru se pot determina apoi diferite temperaturi din intervalul de etalonare. Pentru aceasta, se introduce termometrul în mediul a cărui temperatură urmează a fi determinată. Măsurând rezistența R_x a termometrului, din graficul de etalonare se găseşte temperatura de măsurat, t_x.

(e) Termometrul cu termistor

Termistorii (termorezistorii sau rezistorii termosensibili, fig. I.2) sunt dispozitive semiconductoare utilizate pe larg în tehnologia actuală pentru măsurarea temperaturii. Ele sunt realizate din semiconductori care prezintă o variație pronunțată a rezistenței electrice cu temperatura (determinată cu ajutorul altui termometru).

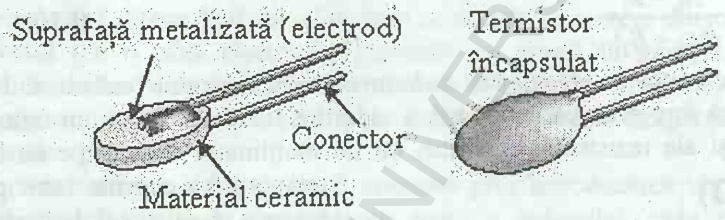


Fig. I.2

Spre deosebire de metale, a căror rezistența electrică creşte liniar cu temperatura (vezi rel. I.8), semiconductorii se caracterizează printr-o variație exponențială, descrisă de formula:

$$R = R_0 e^{\frac{\Delta E}{2kT}} = R_0 e^{\frac{B}{T}}, \qquad (I.11)$$

unde R este rezistența la temperatura absolută T, R_0 şi B (egal cu $\Delta E/2k$) sunt constante care depinde de natura materialului studiat şi de geometria eşantionului utilizat pentru măsurători, ΔE reprezintă lărgimea benzii interzise, iar k este constanta lui Boltzmann (k=1,38×10^{-23} J/K). Variațiile exponențiale ale rezistenței electrice fiind mult mai accentuate în comparație cu cele liniare (termometrul cu rezistor), pot fi măsurate comod şi cu precizie mai ridicată (fig. I.3). Cu majoritatea termistorilor se măsoară

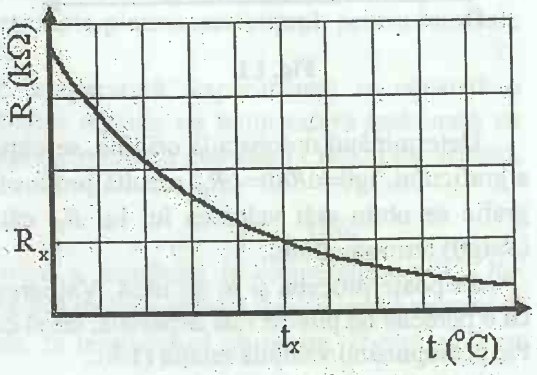


Fig. I.3

temperaturi cuprinse între -100 şi +100 °C.

Constanta B din (I.11) este unul dintre cei mai importanţi parametri ai termistorului, ea determinând *sensibilitatea* la temperatură a acestuia (S=dR/dT= =-$B\cdot R/T^2$).

Coeficientul termic al rezistenţei electrice a termistorului α=(1/R)·(dR/dT), se exprimă (relaţia I.11) prin intermediul lui B:

$$\alpha = -\frac{B}{T^2} \qquad \text{(I.12)}$$

şi este funcţie de temperatură. Cu ajutorul ultimei relaţii, (I.11) se scrie sub forma:

$$R = R_0 e^{-\alpha T}. \qquad \text{(I.13)}$$

Pentru determinarea constantei B, se logaritmează ecuaţia (I.11), rezultând:

$$\ln R = \ln R_0 + B\cdot\frac{1}{T} = \ln R_0 + \frac{B}{10^3}\cdot\frac{10^3}{T}. \qquad \text{(I.14)}$$

Reprezentând grafic dependenţa ln$R$=f(1/T), sau, mai comod, ln$R$=f($10^3/T$), se obţine (în virtutea relaţiei I.14) un segment de dreaptă (fig. I.4) cu panta egală cu B şi ordonata la origine lnR_0. Prin urmare, determinând panta graficului obţinut din datele experimentale, se obţine valoarea constantei B.

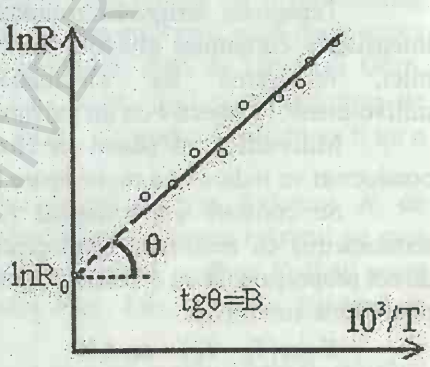


Fig. I.4

În ceea ce priveşte determinarea riguroasă a lui α, se utilizează ecuaţia (I.12). Se poate proceda şi în alt mod, plecând de la logaritmarea lui (I.13):

$$\ln R = \ln R_0 - \alpha T. \qquad \text{(I.15)}$$

După cum se observă, α poate fi determinat ca panta (în modul) graficului ln$R$=f(T), trasat cu datele experimentale, sau utilizând o pereche de puncte experimentale apropiate (R_1, T_1) (R_2, T_2):

$$\alpha = -\frac{\ln R_2 - \ln R_1}{T_2 - T_1}. \qquad \text{(I.16)}$$

Ultima relaţie dă valoarea lui α la temperatura (T_1+T_2)/2.

În laborator se efectuează etalonarea termistorului, în mod analog cu etalonarea termometului cu rezistor (utilizând alt termometru pentru măsurarea temperaturii). Reprezentată grafic (fig. I.3), curba de etalonare va putea fi utilizată pentru determinarea temperaturii t_x a unui mediu în care se imersează termistorul, măsurând rezistenţa acestuia R_x şi luând de pe grafic valoarea corespunzătoare a temperaturii.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Obs. Cunoscând valoarea lui B, se poate determina şi lărgimea benzii interzise a semiconductorului, $\Delta E=2k\cdot B$, în eV, unul din parametrii cei mai importanţi ai unui material semiconductor.

(f) Termocuplul

Să considerăm un circuit format din două metale diferite (fig. I.5) în care contactele 1 şi 2 sunt menţinute la temperaturile T_1 şi respectiv T_2 ($T_1 \neq T_2$). În circuit se observă apariţia unui curent electric; el e produs de o tensiune electromotoare (denumită *tensiune termoelectromotoare*, t.t.e.m.) cauzată de diferenţa de temperatură între suduri. Acest fenomen este denumit *efect termoelectric* (efect Seebeck, după numele descoperitorului său, în anul 1821).

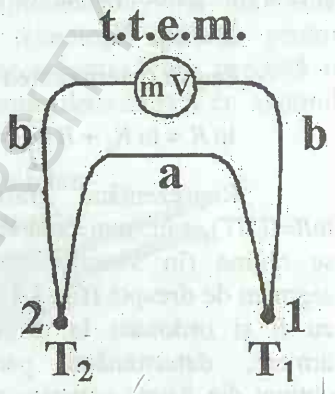


Fig. I.5

Tensiunea termoelectromotoare (t.t.e.m.) şi intensitatea curentului electric din circuit au valori mici, măsurarea lor efectuându-se cu un milivoltmetru, respectiv cu un galvanometru.

Milivoltmetrul plasat în circuitul celor doi conductori va indica t.t.e.m. ce apare în circuit.

Se constată experimental (utilizând un alt termometru) că tensiunea termoelectromotoare este direct proporţională cu diferenţa dintre temperaturile celor două suduri. Aceasta se poate scrie sub forma:

$$E=\alpha(T_1-T_2)=\alpha\cdot\Delta T\,. \qquad \text{(I.17)}$$

Factorul α (numit şi *coeficient Seebeck*) caracterizează perechea de metale sudate şi determină *sensibilitatea la temperatură* a sudurii respective.

În general, valoarea lui α depinde de diferenţa de temperatură ΔT. Totuşi, pentru fiecare pereche de conductori există un interval de temperatură pentru care coeficientul α poate fi considerat constant. Pentru măsurări mai pretenţioase, pe intervale mai largi de temperatură, legătura dintre E şi ΔT se dă sub formă de tabele.

Reprezentarea grafică a dependenţei E=f(ΔT), date de (I.17), este un segment de dreaptă care trece prin origine.

Relaţia (I.17) stă la baza principiului de măsurare a temperaturii cu ajutorul termocuplului: cu o schemă de tipul aceleia prezentate în fig. I.6, se măsoară t.t.e.m. şi, cunoscând valoarea lui α pentru perechea de conductori respectivi, se determină *diferenţa de temperatură* dintre cele două suduri.

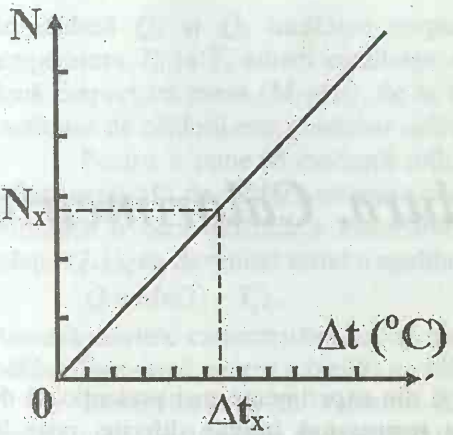


Fig. I.6

În laborator se utilizează termocupluri confecționate din cupru-constantan, care vor fi etalonate, adică se va înregistra dependența $E=f(\Delta T)$ pentru termocuplurile respective.

Sudura 2 va fi menținută la o temperatură constantă, introducând-o într-un amestec de apă cu gheață sau în apă la temperatura camerei. Sudura 1, plasată într-un vas cu lichid (ulei), va fi încălzită electric.

Milivoltmetrul din montaj poate fi înlocuit cu un galvanometru, întrucît acesta permite măsurarea intensității curentului din circuit cu o sensibilitate sporită. Dacă rezistența internă a termocuplului, R_i, este mult mai mică decât aceea a circuitului exterior, R_e, atunci intensitatea curentului, dată de legea lui Ohm, $I=E/(R_i+R_e)\approx E/R_e$, va fi practic proporțională cu t.t.e.m., deci și cu diferența de temperatură dintre cele două suduri: $I\propto\Delta T$ (sau $I\propto\Delta t$). Iar graficul $I=f(\Delta t)$ va fi tot o dreaptă.

La rându său, indicația instrumentului de măsură (în diviziuni, N, de exemplu) utilizat este proporțională (prin construcție) cu valoarea mărimii pe care acesta o măsoară. Aşadar, în final, avem $N\propto\Delta t$. Prin urmare, graficul $N=f(\Delta t)$ poate reprezenta curba de etalonare a termocuplului (fig. I.6), care se trasează în laborator.

Cu ajutorul ei, se va determina temperatura unui mediu (lichid), aducând sudura 1 a termocuplului în contact termic cu acesta şi citind indicația galvanometrului. De pe graficul de etalonare se obține valoarea corespunzătoare a lui Δt, la care se adună apoi temperatura sudurii reci.

În practică, alegerea termometrului este determinată de domeniul de temperaturi în care urmează a fi utilizat, precum şi de caracteristicile corpului a cărui temperatură trebuie determinată.

BCU IASI / OVIDIUS UNIVERSITY PUBLISHING

2

Căldura. Calorimetrie

2.1. Coeficienți calorici

Din experiența noastră zilnică, ca și din experimente mai pretențioase de laborator, constatăm că două corpuri, cu temperaturi inițiale diferite, puse în contact și izolate de mediul exterior ajung, după un timp suficient de lung, la aceeași temperatură, în stare de echilibru (*primul postulat al termodinamicii*). Corpul a cărui temperatură a scăzut spunem că a cedat căldură celuilalt corp, a cărui temperatură a crescut. Astfel s-a introdus noțiunea de *căldură*, considerând că scăderea sau creșterea temperaturii unui corp este însoțită de un schimb de căldură. S-a admis existența unui "fluid", a ceva numit căldură, care se transmite de la un corp la altul, dar nu se putea spune nimic despre natura căldurii. Acest "fluid" era considerat "indistructibil", însă încălzirea corpurilor prin frecare a arătat că putea fi "creat". Astfel s-a ajuns la formularea *primului principiu al termodinamicii.*

Expresia "cantitate de căldură" are sens numai în cazul când vorbim despre un transfer de căldură. Nu se poate spune că un anumit sistem conține o anumită cantitate de căldură. După ce un corp a fost încălzit, nu se poate ști cum a fost încălzit: prin schimb de căldură sau prin schimb de lucru mecanic.

2.1.1. Căldura specifică și căldura molară

Transmițând căldură unui corp de masă M, la temperatura T_0, observăm creșterea temperaturii acestuia până la valoarea T. Dacă în interiorul corpului nu au loc și alte procese care să absoarbă sau să elibereze căldură, putem aprecia intuitiv că între căldura cedată corpului și diferența de temperatură (T-T_0) există o relație de proporționalitate. Este evident că, pentru aceeași cantitate de căldură transmisă, variația de temperatură trebuie să depindă de masa M și de natura corpului încălzit. Cantitatea de căldură transmisă corpului (de exemplu, apei) este proporțională cu variația de temperatură (T-T_0), dar și cu masa M,

$$Q \propto M(T - T_0). \qquad (2.1)$$

Se poate observa că două cantități de căldură Q_1 și Q_2 sunt egale dacă încălzesc cantități egale de substanță de la temperatura T_0 la T. Dacă două cantități

BCU IAȘI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

de căldură Q_1 şi Q_2 încălzesc corpuri cu masele M_1 şi respectiv M_2 de la temperatura T_0 la T, atunci cantitatea de căldură care încălzeşte ansamblul celor două corpuri cu masa (M_1+M_2), de la temperatura T_0 la T, este (Q_1+Q_2). Aşadar, cantitatea de căldură este o *mărime aditivă*.

Pentru a pune în evidenţă influenţa naturii substanţei pe care o încălzim asupra cantităţii de căldură necesare pentru a-i ridica temperatura de la T_1 la T_2, se introduce o caracteristică a materialului, ca o constantă de proporţionalitate în relaţia (2.1), ea devenind astfel o egalitate:

$$Q = Mc(T_2 - T_1)\,. \tag{2.2}$$

Această mărime caracteristică, c, se numeşte *căldură specifică* şi se defineşte prin *căldura necesară pentru a încălzi un kilogram din substanţa respectivă cu un grad.*

Observându-se că valoarea căldurii specifice depinde de temperatură, pentru intervale mai largi de temperatură se introduce căldura specifică medie:

$$\overline{c} = \frac{1}{M}\frac{Q}{T_2 - T_1}, \tag{2.3}$$

iar căldura specifică la o temperatură dată, T, se obţine alegând un interval de temperatură infinitezimal în vecinătatea lui T:

$$c = \frac{1}{M}\frac{\delta Q}{dT}. \tag{2.4}$$

Prin δQ se înţelege o cantitate de căldură elementară care, transmisă corpului de masă M, determină o variaţie infinitezimală de temperatură dT. Produsul $M \cdot c$ din relaţia (2.2) se numeşte *capacitate calorică* a corpului sau *echivalentul în apă* al corpului respectiv, dacă se consideră căldura specifică a apei egală cu unitatea.

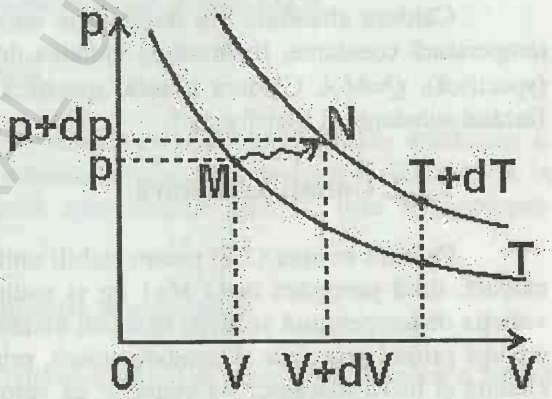


Fig. 2.1

Uneori este avantajos să ne referim nu la masa substanţei, ci la numărul de particule sau la numărul de moli conţinut în corpul ce urmează să fie încălzit. În acest caz se defineşte *căldura molară* C, egală cu cantitatea de căldură necesară pentru a ridica cu un grad temperatura unui mol de substanţă:

$$C = \frac{1}{\nu}\frac{\delta Q}{dT} = c \cdot \frac{M}{\nu} = \mu \cdot c\,. \tag{2.5}$$

Căldura transmisă unui corp depinde şi de condiţiile transferului termic, de aceea se face distincţie între căldura specifică la volum constant, c_V, şi căldura specifică la presiune constantă, c_p. Dacă în primul caz (în lipsa altor interacţiuni cu mediul exterior) căldura serveşte la încălzirea corpului, în al doilea, o parte se regăseşte sub forma lucrului mecanic de dilatare a corpului.

Când unui sistem i se transmite căldura δQ, fără a i se impune vreo condiţie (izocor, izobar etc.), atunci sistemul îşi modifică toţi parametrii de stare; presiunea cu dp, volumul cu dV şi temperatura cu dT. Un astfel de proces ar putea fi reprezentat în *coordonate Clapeyron* ca în figura 2.1, prin transformarea MN. Cantitatea elementară de căldură transmisă sistemului se poate exprima ca funcţie de variaţia a numai doi parametri de stare, variaţia celui de al treilea fiind determinată de ecuaţia de stare a sistemului. Ca urmare, aceeaşi cantitate de căldură poate fi exprimată în trei moduri diferite:

$$\begin{aligned} \delta Q &= \nu C_V dT + \nu \lambda_V dV \\ \delta Q &= \nu C_p dT + \nu \lambda_p dV \\ \delta Q &= \nu k dp + \nu l dV \end{aligned} \qquad (2.6)$$

În relaţiile de mai sus am introdus, pe lângă căldurile molare C_V şi C_p, încă patru coeficienţi calorici: λ_V, λ_p, k şi l, care pot fi priviţi şi ca nişte călduri latente molare.

Căldura absorbită sau degajată în cursul unei transformări la presiune şi temperatură constante, raportată la unitatea de masă, se numeşte *căldură latentă* (specifică), $Q=M\cdot\lambda$. Căldura latentă, specifică sau molară, este o caracteristică a fiecărei substanţe şi transformări.

2.1.2. Unităţi de măsură

Pe baza relaţiei (2.2) putem stabili unitatea de măsură pentru cantitatea de căldură, dacă precizăm masa M=1 kg şi natura corpului, deci valoarea lui c, iar variaţia de temperatură se alege egală cu unitatea, (1 K sau 1 °C). Înainte de a se fi enunţat primul principiu al termodinamicii, prin care s-a stabilit echivalenţa dintre căldură şi lucru mecanic, s-a convenit ca valoarea căldurii specifice a apei să fie considerată o unitate şi astfel s-a definit *caloria*. Caloria (kilocaloria) este cantitatea de căldură necesară pentru a ridica temperatura unui gram (kilogram) de apă distilată de la 14,5 °C la 15,5 °C, sub presiune normală. Precizarea intervalului de temperatură este necesară, întrucît căldura specifică, inclusiv a apei, variază cu temperatura (fig. 2.2). Dacă ne mulţumim cu o precizie de 1 % în definiţia caloriei, putem alege intervalul de temperatură între 1 ^{0}C şi 100 ^{0}C, dar pentru o precizie de 0,1 % trebuie să ne limităm la un interval mai îngust.

Trecerea de la calorie, unitate tolerată, la *joule*, unitatea de măsură pentru energie, se face prin intermediul *echivalentului mecanic al caloriei*, adică valoarea

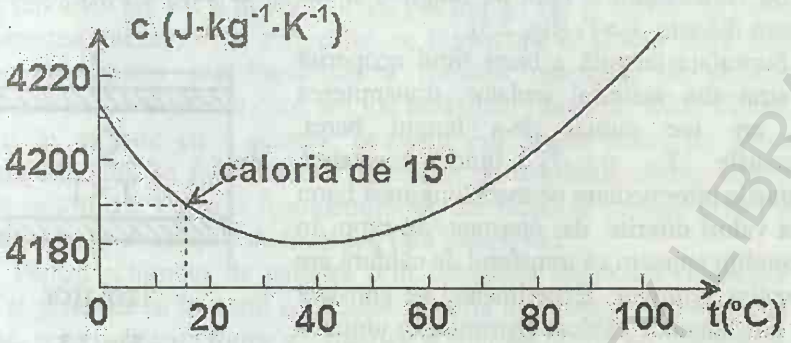


Fig. 2.2

unei calorii exprimată în jouli. Determinarea acestui raport a constituit obiectul unui întreg şir de experimente efectuate de J. P. Joule (1843), care au confirmat ideile lui J. Robert Mayer (1842) privind echivalenţa căldurii cu lucrul mecanic. Printre alţi fizicieni care s-au preocupat de stabilirea unei valori cât mai exacte a raportului dintre calorie şi joule se numără şi C. Miculescu (1863-1937), profesor la Universitatea din Bucureşti. Valoarea găsită de Miculescu în 1891, printr-o metodă de zero (o medie a 31 de măsurători), este de 4,183 J/cal (Supliment II (d)), fiind foarte apropiată de valoarea acceptată astăzi, 4186,8 J/kcal.

2.2. Schimbul de căldură

Între un sistem termodinamic (ce nu se află într-un înveliş adiabatic) şi mediul exterior poate avea loc un schimb de căldură, transferul făcându-se de la sistemul cu temperatură mai ridicată spre mediul exterior, prin trei procese: *conducţie*, *convecţie* şi *radiaţie*.

2.2.1. Schimbul prin conducţie şi convecţie

Din practica zilnică ne este cunoscut faptul că putem ţine în mână o bucată de lemn scurtă care arde la un capăt, dar o vergea de fier înroşită la un capăt poate fi ţinută în mână, de celălalt capăt, numai dacă este suficient de lungă. Dacă vergeaua metalică e scurtă şi o introducem cu un capăt în flacără, constatăm că şi celălalt capăt se încălzeşte, o simţim din ce în ce mai fierbinte, deşi este în afara flăcării. Procesul prin care căldura ajunge la capătul pe care îl ţinem în mână se numeşte *conducţie termică*. Atomii din capătul vergelei metalice, care se află în flacără, au o energie de agitaţie termică mai mare şi aceasta se transmite din aproape în aproape atomilor vecini, până la capătul celălalt al vergelei.

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Să considerăm o bară de lungime l, ale cărei capete sunt menținute la temperaturi diferite, $T_2>T_1$ (fig. 2.3).

Suprafața laterală a barei fiind acoperită cu un strat din material izolator, transmiterea căldurii are loc numai de-a lungul barei. Temperaturile T_1 şi T_2 fiind constante, temperaturile intermediare pe toată lungimea barei vor avea valori diferite, dar constante în timp. În aceste condiții spunem că transferul de căldură are loc în *regim staționar*. Experimental se constată că între cantitatea de căldură transmisă în unitatea de timp, $\delta Q/dt$, aria secțiunii transversale a barei, S, lungimea barei, l şi diferența de temperatură (T_2-T_1) există relația ce exprimă *legea lui Fourier*:

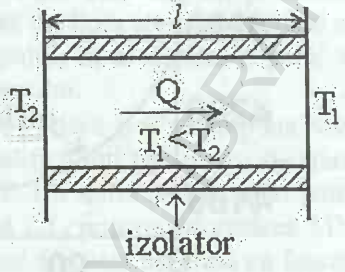


Fig. 2.3

$$\frac{\delta Q}{dt} = -\kappa \frac{T_2 - T_1}{l} S, \qquad (2.7)$$

în care constanta κ este specifică fiecărei substanțe şi se numeşte *conductivitate termică* (*coeficient de conductibilitate termică*) a substanței.

Conductivitatea termică diferă foarte mult de la un material la altul (tabelul 2.1) şi creşte foarte puțin cu creşterea temperaturii. În general vorbind, metalele sunt cele mai bune conducătoare de căldură, iar gazele au conductivitatea termică cea mai scăzută.

Tabelul 2.1. Conductivitatea termică a unor materiale

Materialul	κ (J/(m·s·K)	Materialul	κ (J·m^{-1}·s^{-1}·K^{-1})
Argint	406	Sticlă	0,8
Cupru	383	Cărămidă roşie	0,6
Aluminiu	205	Cărămidă izolatoare	0,15
Oțel	50	Lemn	0,12-0,04
Gheață	1,6	Plută	0,04
Beton	0,8	Aer	0,024

Conductivitatea termică a lichidelor şi mai ales a gazelor având valori mici, rezultă că transmiterea căldurii prin aceste medii se face foarte greu. Într-adevăr, aerul închis între două geamuri constituie un bun izolator termic. Deşi ne aşteptăm ca încălzirea lichidelor şi gazelor să se facă foarte greu, în realitate procesul de încălzire a fluidelor decurge ceva mai repede, deoarece, pe lângă fenomenul de conducție, mai apare şi fenomenul de *convecție*. Aerul dintr-o cameră, venind în contact cu radiatorul (sau soba), se încălzeşte şi, devenind mai puțin dens, se ridică, făcând loc aerului rece, care se va încălzi la rândul lui în contact cu radiatorul.

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Acelaşi fenomen are loc şi în orice lichid pus într-un vas şi încălzit în partea de jos. Prin formarea curenţilor de convecţie, se transportă în acelaşi timp substanţă şi căldură. Favorizarea sau împiedicarea formării curenţilor de convecţie este determinată de condiţiile în care are loc încălzirea fluidului. Dacă fluidul încălzit este pus în mişcare cu o pompă, procesul este numit *convecţie forţată*; dacă circulaţia fluidului se face datorită diferenţei de densitate, atunci convecţia este naturală sau liberă. Pe baza fenomenului de convecţie se explică tirajul coşurilor, circulaţia apei în instalaţiile de încălzire fără pompe etc.

Pentru schimbul de căldură prin convecţie nu există o ecuaţie atât de simplă şi generală ca în cazul conducţiei. Teoria matematică se face pentru cazuri concrete, pentru diferite forme geometrice şi anumite poziţii ale corpurilor calde cu care vine în contact fluidul.

Căldura transmisă prin convecţie în unitate de timp este dată de relaţia

$$\frac{\delta Q}{dt} = h \cdot s \cdot \Delta T , \qquad (2.8)$$

în care S este aria suprafeţei prin care se face transferul, iar ΔT este diferenţa de temperatură între suprafaţa încălzită şi corpul principal al fluidului. Coeficientul de convecţie, h, este o mărime ce depinde de: forma şi poziţia suprafeţei, natura şi caracteristicile fluidului, mişcarea fluidului (laminară sau turbulentă) etc. Pentru cazul cel mai des întâlnit, al convecţiei naturale, de la un perete vertical care se află la o temperatură constantă şi care este înconjurat de aer la presiunea atmosferică şi având temperatura inferioară temperaturii peretelui cu ΔT, coeficientul de convecţie are expresia $h=1{,}77\cdot(\Delta T)^{1/4}$.

2.2.2. Radiaţia termică

Cu toate că spaţiul interplanetar este foarte rarefiat (~100 molecule/dm^3), Pământul primeşte de la Soare, în timp de un an, energia enormă de 10^{25} J, ceea ce reprezintă mai mult decât energia care s-ar obţine prin arderea tuturor rezervelor de cărbune ale globului terestru. Această energie provine de la Soare sub formă de unde electromagnetice care străbat spaţiul vid interplanetar, deci se transmite prin *radiaţie*. Pe o suprafaţă orizontală, Pământul primeşte de la Soare un flux energetic mediu de 350 W/m^2. La partea superioară a atmosferei fluxul energetic ajunge la 1350 W/m^2, dar, până la nivelul mării, scade, din cauza absorbţiei în atmosferă, la numai 1060 W/m^2, şi aceasta se întâmplă când Soarele este la zenit şi cerul senin. Dacă însă Soarele se află la 20 ° deasupra orizontului şi cerul este acoperit, fluxul energetic scade la 100 W/m^2.

Energia solară produce vânturile, evaporă apa mărilor şi prin ploi alimentează râurile, determină fenomenul de fotositeză prin care se produce

substanța organică, dar poate fi utilizată și în alte scopuri, după ce este transformată în energie electrică cu ajutorul bateriilor solare.

De fapt, de la orice corp încălzit, energia se transmite corpurilor din jur și prin radiație. *Energia radiantă emisă de pe o suprafață cu aria de o unitate a unui corp în timp de o secundă* depinde de temperatura corpului, dar și de natura suprafeței. Cu creșterea temperaturii corpului, puterea radiantă crește foarte repede, iar maximul energiei radiante se deplasează spre lungimi de undă mai mici. De exemplu, puterea radiată de un centimetru pătrat din suprafața unui bloc de cupru este 0,03 W la 100 °C, 0,54 W la 500 °C și 4 W la 1000 °C. Evident că și distribuția pe lungimi de undă se schimbă cu creșterea temperaturii. Puterea radiantă totală la o anumită temperatură este reprezentată prin aria cuprinsă între curba de distribuție la acea temperatură și axa orizontală (fig. 2.4, a). Se observă că la temperaturi

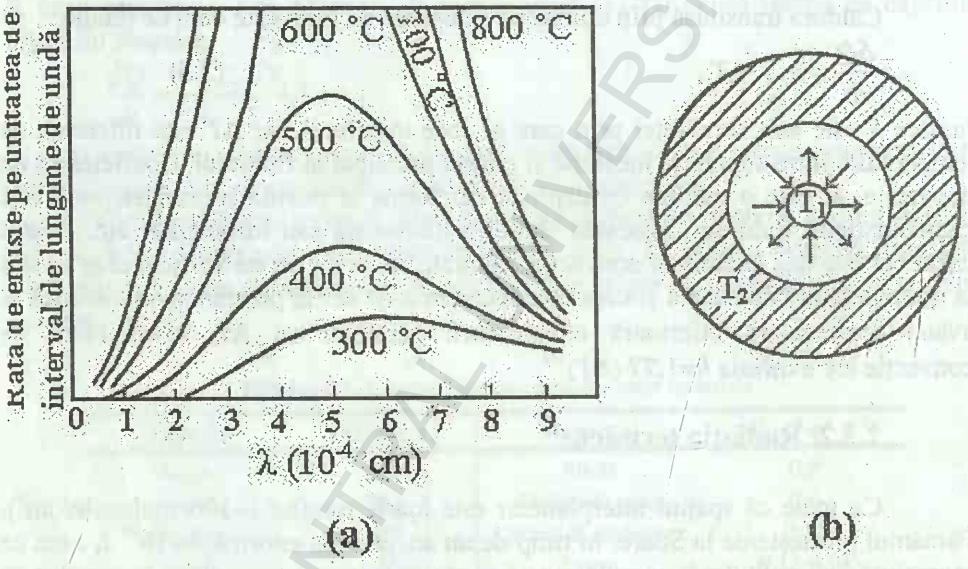


Fig. 2.4

joase, aproape toată energia este emisă prin unde infraroșii, cu lungimea de undă mai mare decât a radiației roșii.

Relația între energia emisă prin radiație și temperatura corpului care o emite a fost stabilită empiric, pe baza datelor experimentale, de Josef Stefan (1835-1893) în anul 1879 și dedusă teoretic de Boltzmann (1844-1906), în anul 1884; ea are forma

$$\varphi = \varepsilon \cdot \sigma \cdot T^4, \qquad (2.9)$$

exprimând binecunoscuta lege Stefan-Boltzmann. Am notat cu φ densitatea de energie radiantă (puterea radiantă pe unitatea de arie), cu T-temperatura absolută a

corpului care radiază, cu σ-constanta Stefan-Boltzmann, având valoarea 5.670400 $\times 10^{-8}$ W/(m^2·K^4), iar ε este un coeficient având valoarea între 0 şi 1, depinzând de natura suprafeţei şi se numeşte *emisivitatea* suprafeţei. În general, emisivitatea este mai mică pentru suprafeţele lucioase, lustruite şi mai mare pentru suprafeţele cu asperităţi, rugoase.

Apare firească întrebarea: dacă un corp radiază continuu, cât de jos poate coborî temperatura lui? Pentru a răspunde la această întrebare, să ne imaginăm un corp având emisivitatea ε şi temperatura T_1, înconjurat complet de o incintă cu pereţii la temperatura $T_2<T_1$ (fig. 2.4, b). Între corp şi pereţii care îl înconjoară se va stabili un schimb de energie radiantă, în ambele sensuri, dar ca rezultat corpul mai cald se va răci, iar cel mai rece se va încălzi. În acest caz, puterea radiantă netă pe unitatea de arie, pierdută prin radiaţie, este

$$\varphi_1 - \varphi_2 = \varepsilon \cdot \sigma \cdot T_1^4 - \varepsilon \cdot \sigma \cdot T_2^4 = \varepsilon \cdot \sigma \cdot (T_1^4 - T_2^4). \qquad (2.10)$$

Notând mai sus cu φ_1 puterea emisă şi cu φ_2 puterea absorbită pe unitate de arie, observăm că şi puterea de absorbţie a energiei radiante se exprimă prin aceeaşi lege Stefan-Boltzmann, cuprinzând un coeficient de absorbţie egal cu emisivitatea suprafeţei. Acest lucru rezultă mai clar dacă ne imaginăm următoarea experienţă. În interiorul aceleiaşi incinte, cu pereţii la temperatura T_2 , sunt suspendate mai multe corpuri cu diferite emisivităţi. Se constată că, indiferent la ce temperatură au fost introduse, în final ele ajung la aceeaşi temperatură, T_2. Din acest moment, temperatura corpurilor din incintă nu se mai schimbă, ceea ce înseamnă că fiecare corp emite tot atâta energie câtă absoarbe. De aceea, un bun absorbant este şi un bun emiţător. Dar energia ce cade pe suprafaţa unui corp trebuie să fie sau absorbită, sau reflectată. De aceea un corp slab absorbant trebuie să fie un bun reflector şi, implicit, un slab emiţător. În tabelul 2.2 sunt date câteva valori ale coeficientului de absorbţie.

Tabelul 2.2. Coeficientul de absorbţie (emisivitatea) pentru diferite materiale

Funingine	0,95	Apă	0,67
Cretă	0,85	Gheaţă	0,64
Oţel	0,80	Cupru	0,50
Tencuială	0,80	Cupru şlefuit	0,13
Nisip	0,75	Fier şlefuit	0,30

Observăm că funinginea (negrul de fum) are cea mai mare emisivitate, deci este cel mai bun absorbant. Absorbantul ideal ar fi acela care nu reflectă nimic din energia radiantă ce cade pe el, deci apare ca un *corp (absolut) negru.* O astfel de suprafaţă nu există în natură. Şi negrul de fum reflectă aproximativ 1 %. Condiţia de corp negru se poate realiza practicând o mică deschidere în pereţii unei incinte închise. Energia radiantă care intră prin această deschidere este absorbită parţial de

pereți, iar partea reflectată suferă atât de multe reflexii succesive, încât o fracțiune foarte mică ar mai putea scăpa în exterior prin acea deschidere. Deci acea deschidere ar fi un absorbant ideal şi, în consecință, un emițător ideal.

Emisivitatea ε a unei suprafețe negre ideale este egală cu unitatea, pentru toate suprafețele reale fiind subunitară.

Pirometrele optice (fig. 1.6) se bazează pe legea Stefan-Boltzmann, de accea, pentru etalonarea lor, între punctele fixe din scara absolută, trebuie să se utilizeze radiația unui corp negru. Când utilizăm pirometrul optic pentru măsurători, citirile vor fi corecte dacă filamentul va fi proiectat pe fondul unui corp negru. Temperatura unui lingou de fier încălzit la roşu şi scos din cuptor nu va fi indicată corect, dar, dacă este în cuptor, atunci poate fi considerat corp negru, deoarece pirometrul va înregistra atât radiația emisă de lingou, cât şi cea reflectată de el.

Supliment II

Calorimetrie

Scopul calorimetriei este de a măsura căldura schimbată între corpuri, în diferite fenomene. Astfel de măsurători s-au făcut încă în secolele al XVIII-lea şi al XIX-lea (Black, 1762; Lavoisier şi Laplace, 1780; Victor Regnault, 1847), contribuind la constituirea Termodinamicii ca ştiință.

Măsurările căldurilor specifice prin metode calorimetrice permit determinarea energiei de interacțiune moleculară în sisteme complexe, mai puțin accesibile altor metode. Calorimetria furnizează datele termice necesare pentru calculul funcțiilor termodinamice şi determinarea condițiilor de echilibru în cazul unor procese fizice sau chimice. În activitatea practică, atât proiectarea, cât şi optimizarea unor instalații din industria chimică sau energetică se bazează în mare parte pe măsurători calorimetrice. Toate acestea atestă importanța şi actualitatea calorimetriei.

Toate măsurătorile calorimetrice, indiferent de echipamentele şi procedeele utilizate, se bazează pe următoarele două principii fundamentale.

1) În cazul schimbului de căldură între două corpuri (sisteme) aflate într-o incintă izolată adiabatic, cantitatea de căldură primită de un corp (sistem) este egală cu cantitatea de căldură cedată de celălalt.

2) În transformările pur termice, cantitatea de căldură care intervine în procesul direct este egală cu cantitatea de căldură ce intervine în procesul invers. Cu alte cuvinte, căldura primită de un corp la încălzirea cu un număr de grade este egală cu căldura eliberată la răcirea aceluiaşi corp cu acelaşi număr de grade.

Pentru exemplificare, ne vom referi la măsurări calorimetrice ale căldurilor specifice la corpurile solide, lichide şi gazoase.

(a) Calorimetria corpurilor solide

Pentru determinarea în laborator a căldurii specifice a unui corp solid, se utilizează un calorimetru adiabatic, al cărui principiu de construcție a fost propus de Regnault (fig.II.1). Acesta constă dintr-un vas A, din alamă sau aluminiu, cu pereți subțiri și bine lustruiți pentru a reduce pierderile de căldură prin radiație. În vas se introduc o anumită cantitate de apă, un termometru și un agitator. Pentru a împiedica schimbul de căldură cu mediul exterior, vasul A se introduce în vasul B, de care este izolat prin suporturi din lemn, plută sau alt izolator termic. Și vasul B are suprafața pereților bine lustruită, tot pentru a limita transferul de căldură prin radiație. Măsurarea începe prin înregistrarea temperaturii T_0 a apei din calorimetru. Corpul (din Al, Cu, Fe, alamă etc.) de masă M (determinată prin cântărire), a cărui căldură specifică, c_x, trebuie măsurată, va fi încălzit (într-un vas cu apă) la temperatura T_1, măsurată suficient de precis (cu un termometru gradat la nivel de zecimi de grad). Introducând corpul de studiat în apa din calorimetru (a cărei masă, m_a, este determinată în prealabil), se realizează un schimb de căldură, corpul răcindu-se și apa împreună cu vasul A, agitatorul și termometrul, încălzindu-se până la temperatura finală T_f. Corpul va ceda căldura

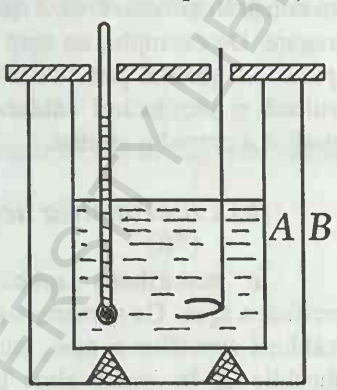


Fig. II.1

$$Q_c = M \cdot c_x (T_1 - T_f), \qquad \text{(II.1)}$$

iar calorimetrul și corpurile conținute vor primi cantitatea de căldură

$$Q_p = \sum_i m_i \cdot c_i (T_f - T_0) = (m_a \cdot c_a + m_{cal} \cdot c_{cal} + m_{ag} \cdot c_{ag} + m_t \cdot c_t) \cdot (T_f - T_0), \qquad \text{(II.2)}$$

unde prin $\sum_i m_i \cdot c_i$ am notat suma capacităților calorice ale apei ($m_a \cdot c_a$), vasului A ($m_{cal} \cdot c_{cal}$), termometrului ($m_t \cdot c_t$) și agitatorului ($m_{ag} \cdot c_{ag}$). Suma $m_{cal} \cdot c_{cal} + m_t \cdot c_t + m_{ag} \cdot c_{ag} = \omega$ reprezintă o constantă (capacitatea calorică a calorimetrului și accesoriilor sale, numită *echivalentul în apă al calorimetrului*), a cărei valoare este dată, fiind măsurată prin altă metodă (electrică).

Admițând că izolarea calorimetrului este perfectă, din egalitatea $Q_c = Q_p$ se obține căldura specifică a corpului:

$$c_x = \frac{\sum_i m_i \cdot c_i (T_f - T_0)}{M (T_1 - T_f)} = \frac{(m_a \cdot c_a + \omega) \cdot (T_f - T_0)}{M (T_1 - T_f)}. \qquad \text{(II.3)}$$

BCU IAȘI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Căldura specifică a apei (c_a) se ia din tabele, la temperatura din laborator. Dacă se ia c_a=1 cal, atunci se va obține c_x în calorii.

Metoda pentru determinarea căldurii specifice a corpurilor solide descrisă mai sus poartă numele de *metoda amestecurilor.*

Întrucât un calorimetru cu o izolație perfect adiabatică nu se poate realiza, s-au construit și *calorimetre izoterme.* Acestea se bazează pe schimbarea stărilor de agregare. De exemplu, un corp încălzit, așezat pe un bloc de gheață la 0 °C, va topi o parte din gheață până ce se va răci și el la 0 °C. Măsurând cantitatea de apă rezultată și cunoscând căldura latentă de topire a gheții, se determină căldura specifică a corpului studiat.

(b) Calorimetria lichidelor

În majoritatea aplicațiilor uzuale de calorimetrie, intervine căldura specifică a apei. Ca urmare, s-a acordat o atenție deosebită metodelor de măsurare a căldurii specifice a apei, care sunt aplicabile și în cazul altor lichide. *Metoda electrică* este cea mai comodă. Într-un calorimetru adiabatic se introduce o cantitate determinată de apă (cu masa m_a) și se încălzește de la temperatura T_1 la T_2, cu un încălzitor electric (rezistor imersat în lichid, fig. II.2) a cărui energie consumată se poate determina ca produsul $U \cdot I \cdot \tau$. Repetând experimentul cu o altă cantitate de apă (masa m_a'), dar încălzind-o între aceleași limite de temperatură, se determină capacitatea calorică a calorimetrului, ω, precum și căldura specifică a apei, c_a, rezolvând sistemul de ecuații:

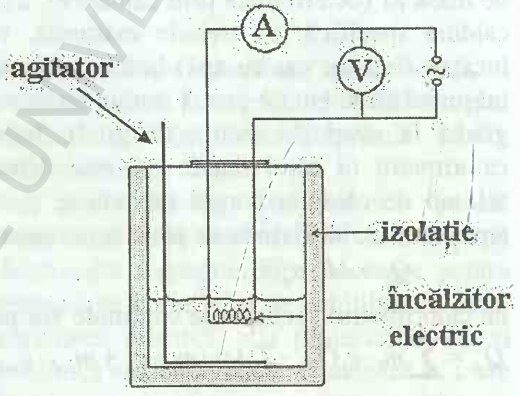


Fig. II.2

$$\begin{aligned} U \cdot I \cdot \tau &= (m_a \cdot c_a + \omega)(T_2 - T_1) \\ U' \cdot I' \cdot \tau' &= (m_a' \cdot c_a + \omega)(T_2 - T_1)' \end{aligned} \qquad \text{(II.4)}$$

unde U, U' și I, I' sunt tensiunea de alimentare, respectiv intensitatea curentului absorbit în cele două cazuri, iar τ, τ' reprezintă timpul de încălzire corespunzător. În felul acesta, se obține:

$$c_a = \frac{UI\tau - U'I'\tau'}{(m_a - m_a')(t_2 - t_1)}. \qquad \text{(II.5)}$$

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tot printr-o metodă electrică, care utilizează *calorimetrul Hirn*, poate fi determinată căldura specifică a unui lichid, luând ca referință un altul (de exemplu, apa), având căldura specifică precis cunoscută.

În laborator se utilizează două calorimetre electrice (de tipul aceluia din fig. II.2) identice, unul conținând lichidul de referință, apa, iar celălalt, lichidul de studiat (ulei), având rezistori identici și înseriați, astfel încât căldura degajată prin efect Joule în cele două calorimetre să fie aceeași.

Scriind bilanțul energetic al celor două calorimetre sub forma:

$$I^2 \cdot R \cdot t = (m_\alpha c_\alpha + \omega) \cdot (T'_\alpha - T_\alpha), \qquad \text{(II.6)}$$

unde α ia valorile 1, respectiv 2, din cele două ecuații se obține expresia căldurii specifice a lichidului de studiat:

$$c_2 = \frac{1}{m_2}\left[(m_1 c_1 + \omega)\frac{T_1' - T_1}{T_2' - T_2} - \omega\right]. \qquad \text{(II7)}$$

(c) Calorimetria gazelor

Având în vedere densitatea mică a gazelor și valoarea mare a coeficientului lor de dilatare în raport cu lichidele și solidele, au fost elaborate metode specifice pentru determinarea căldurii specifice la presiune constantă și la volum constant. În cazul gazelor, această diferență (C_p–C_V) nu poate fi neglijată.

Pentru determinarea directă a căldurii specifice izobare se pot utiliza două metode: metoda cu flux continuu și metoda amestecurilor, pe care o vom descrie în varianta realizată de Regnault. Gazul de studiat este furnizat de un rezervor A (fig. II.3), la un debit reglat de robinetul R și la o presiune constantă, indicată de manometrul M. Gazul trece printr-o serpentină S din cupru (bun conductor de căldură), menținută la temperatura constantă T_1 cu ajutorul termostatului B, după care intră în calorimetrul C, unde cedează o parte din căldura primită și iese în atmosferă la temperatura T_2. Temperatura apei din calorimetru este la început T_0, iar la sfârșitul experimentului, T_2. Deci apa și calorimetrul primesc cantitatea de căldură

$$Q_p = m_a \cdot c_a (T_2 - T_0) + m_c \cdot c_c (T_2 - T_0) = (m_a \cdot c_a + m_c \cdot c_c)(T_2 - T_0), \qquad \text{(II.8)}$$

iar gazul cedează căldura dată de relația

$$Q_c = m \cdot c_p \left(T_1 - \frac{T_0 + T_2}{2}\right), \qquad \text{(II.9)}$$

în care $(T_0+T_2)/2$ este temperatura medie a apei din calorimetru. Din egalitatea $Q_p=Q_c$ rezultă valoarea căldurii specifice la presiune constantă pentru gazul de studiat. Masa m a gazului ce trece prin calorimetru se determină măsurând presiunea gazului în recipientul A la începutul și la sfârșitul experimentului.

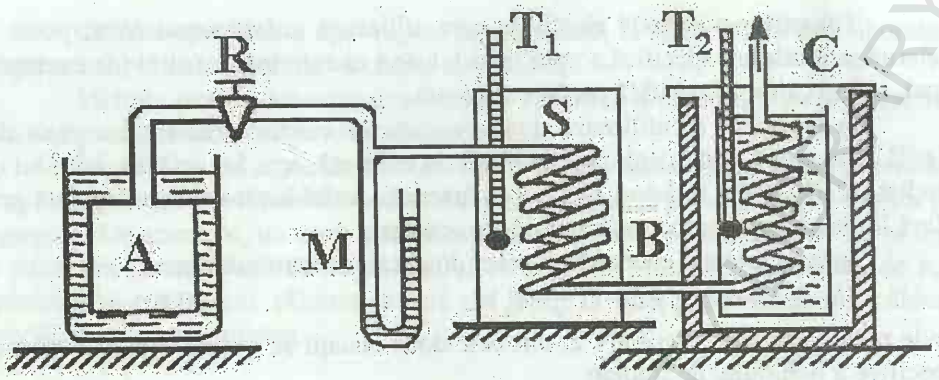


Fig. II.3

Determinarea căldurii specifice a gazelor la volum constant se poate face cu metoda Joly (1890), bazată pe fenomenul de condensare a vaporilor.

Aparatul constă dintr-o balanță sensibilă (Fig. II.4), de platanele căreia sunt atârnate două sfere identice din cupru, una vidată, iar cealaltă conținând gazul de studiat. Ambele sfere sunt introduse într-o incintă adiabatică, stabilindu-se echilibrul mecanic al balanței şi echilibrul termic al sferelor la temperatura T. În incinta adiabatică în care se află sferele, se introduc vapori de apă la temperatura $T_1>T$. Aceştia condensează pe cele două sfere, încălzindu-le până la temperatura T' ($T_1>T'>T$), cantitatea de vapori condensați fiind mai mare pe sfera plină. Lichidul rezultat prin condensare este colectat în tăvițele fixate în partea de jos a sferelor, diferența de masă (m_2-m_1) fiind indicată de balanță. Dacă λ este căldura latentă specifică de condensare a apei, atunci pe sfera S_1 se eliberează cantitatea de căldură $m_1\lambda$, iar pe sfera S_2, căldura $m_2\lambda$. Cele două sfere fiind identice, au aceeaşi capacitate calorică, C_s. Deci pentru sfera care conține gazul de masă m putem scrie:

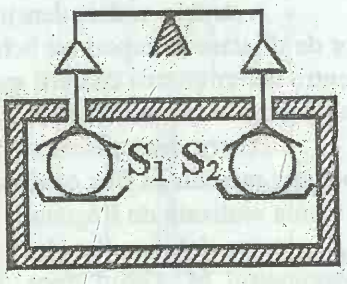


Fig. II.4

$$(m\cdot c_V + C_s)(T'-T) = m_2\cdot\lambda\,, \qquad \text{(II.10)}$$

iar pentru sfera goală,

$$C_s(T'-T) = m_1\cdot\lambda\,, \qquad \text{(II.11)}$$

astfel încât rezultă:

$$c_V = \frac{m_2 - m_1}{m(T'-T)}\lambda\,. \qquad \text{(II.12)}$$

Pentru a obține o precizie ridicată, se aplică unele corecții care țin cont de efectul dilatării sferelor, al creșterii volumului sub acțiunea presiunii gazului, neidentitatea sferelor și altele.

O cale mai comodă pentru determinarea căldurii specifice la volum constant se bazează pe măsurarea lui c_p și a raportului c_p/c_V.

(d) Determinarea echivalentului mecanic al caloriei

Teoria "caloricului indistructibil", în cadrul căreia Carnot și Kelvin și-au expus rezultatele privind al doilea principiu al termodinamicii, s-a dovedit falsă, întrucât s-a constatat că prin frecare se poate crea "caloric". Acceptarea ideii că încălzirea este rezultatul intensificării mișcării de agitație termică a moleculelor s-a produs greu, hotărâtoare fiind ideile lui J. Robert Mayer (1842) și experimentele lui James Prescott Joule (1843). Până la acea dată erau utilizate unități diferite pentru lucru mecanic și căldură ("caloric"). Căldura specifică se măsura în raport cu aceea a apei, luată, prin convenție, egală cu unitatea – o calorie (vezi definiția în § 2.1.2).

Experimentele menite să dovedească existența unui raport bine determinat între unitatea de măsură pentru lucru mecanic și unitatea de măsură pentru căldură au continuat, în cele mai diverse variante, până la începutul secolului al XX-lea. Primele au fost experimentele lui Joule (1843-1847), în care un lichid (apă, mercur) era încălzit prin frecare într-un calorimetru, rotind un ax prevăzut cu palete. Măsurând lucrul mecanic cheltuit și căldura degajată în calorimetru, s-a stabilit raportul între unitățile de măsură pentru cele două forme de (schimb de) energie. Acest raport este cunoscut ca echivalentul mecanic al caloriei, J.

O metodă de mare sensibilitate pentru determinarea raportului J aparține fizicianului român C. Miculescu și a fost publicată ca teză de doctorat la Sorbona. Pentru a înlătura o parte din sursele de erori, el a utilizat un calorimetru izoterm; de asemenea, a mărit sensibilitatea măsurărilor atât pentru lucru mecanic, cât și pentru căldură, utilizând o metodă de zero.

Un motor electric, fixat pe o platformă mobilă în jurul unui ax vertical, pune în mișcare de rotație paletele din interiorul unui calorimetru cu apă, fixat rigid pe un suport (fig. II.5). Un curent de apă cu debit constant trece prin pereții dubli, înconjurând calorimetrul și preia căldura dezvoltată prin frecarea apei din calorimetru cu paletele. În regim staționar, apa intră la temperatura T și iese la temperatura $T+\Delta T$, încălzindu-se cu aproximativ 2 °C, temperatura fiind măsurată cu un termocuplu, cu precizia de 0,001 °C. În aceste condiții, apa din calorimetru rămâne mereu la aceeași temperatură. Dacă masa apei de răcire scurse într-un timp dat este M, atunci cantitatea de căldură degajată în calorimetru și transportată de apă în acel interval de timp va avea expresia $Q=M\cdot\Delta T$, căldura specifică a apei fiind egală cu 1 calorie.

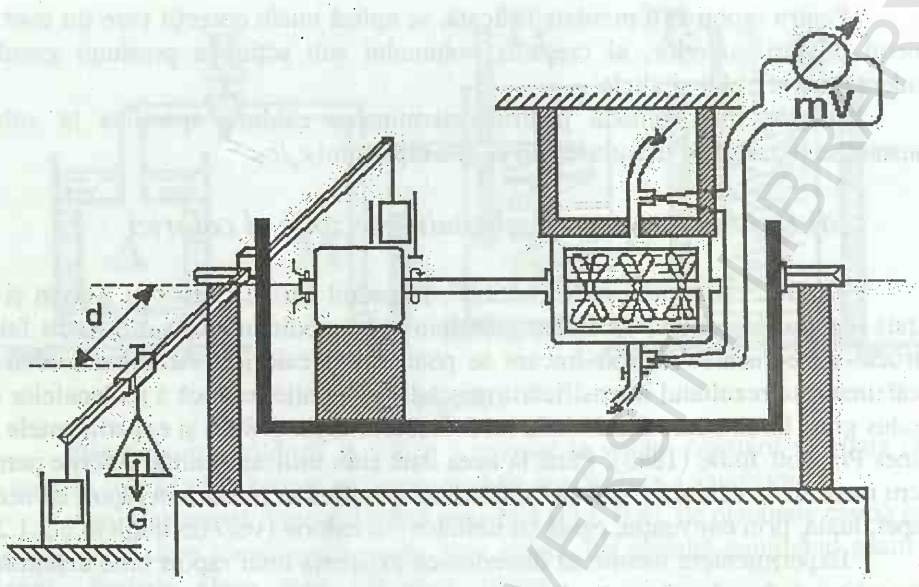


Fig. II.5

Lucrul mecanic se determină prin măsurarea momentului cuplului forțelor de reacție care imprimă o mișcare de rotație platformei pe care este fixat motorul. Echilibrând platforma (metodă de zero) cu un corp de greutate $G=mg$, plasat la distanța d pe brațul de lungime variabilă al pârghiei, se determină valoarea momentului cuplului de forțe, $M_F=mg\cdot d$. Măsurând numărul de rotații, n (corespunzător unui unghi $\varphi=2\pi\cdot n$ de rotație a axului), efectuate de motor, în intervalul de timp cât s-a scurs cantitatea de apă cu masa M, se obține lucrul mecanic transformat în căldură în acel timp:

$$L = M_F \cdot \varphi = 2\pi \cdot mg \cdot d \cdot n. \qquad \text{(II.13)}$$

Raportul dintre lucrul mecanic consumat, măsurat în jouli, și cantitatea de căldură produsă, măsurată în calorii, este tocmai echivalentul mecanic al caloriei:

$$J = \frac{L}{Q} = \frac{2\pi \cdot mg \cdot d}{M \cdot \Delta T}. \qquad \text{(II.14)}$$

Valoarea obținută de Miculescu în experimentele sale este de 4,183 J/cal.

În prezent, raportul J și-a pierdut importanța; energia, sub orice formă, se măsoară în jouli sau kilowatt-oră, dar se mai păstrează și caloria, ca unitate tolerată, pentru măsurarea energiei termice (mai ales multiplul ei, gigacaloria: 1 Gcal=10^9 cal).

Metoda lui Miculescu transformată, înlocuind încălzirea apei din calorimetru prin frecare, cu o încălzire electrică (efect Joule), devine o metodă mult mai practică, întâlnită ca metoda calorimetrului cu flux continuu.

3

Primul principiu al termodinamicii

3.1. Schimbul de energie între un sistem şi mediul exterior

În esență, primul principiu al termodinamicii este principiul conservării energiei, în sensul cel mai general. Inițial a constituit o extindere a legii conservării energiei mecanice şi asupra energiei termice, dar ulterior s-a extins şi asupra celorlalte forme de energie, electrică, magnetică, nucleară etc.

În cazul unui sistem pur mecanic, energia lui este dată de suma dintre energia cinetică şi energia potențială. Dacă nu există forțe exterioare care se exercită asupra sistemului, energia lui va rămâne constantă. Suma dintre energia cinetică şi energia potențială a unui pendul elastic este aceeaşi, indiferent în ce fază de oscilație se află pendulul.

Când există forțe exterioare care acționează asupra sistemului, energia lui se schimbă prin trecerea dintr-o stare în alta. Lucrul mecanic efectuat de sistem asupra mediului exterior (un resort ce se destinde din starea *a* până în starea *b*) este egal cu diferența dintre energiile sistemului în cele două stări:

$$E_a - E_b = L\,. \qquad (3.1)$$

Din această egalitate rezultă că lucrul mecanic efectuat în timpul transformării (transformare pur mecanică sau transformare adiabatică) nu depinde de modul cum s-a efectuat transformarea, ci numai de stările inițială şi finală ale sistemului.

Valoarea energiei este definită până la o constantă arbitrară, deoarece prin măsurarea lucrului mecanic nu putem determina decât variația energiei. Pentru a determina această constantă şi a da o definiție empirică energiei sistemului, se alege o "stare de referință", atribuindu-i-se în mod convențional energia zero, E_0=0. Acceptând această convenție, fiecărei stări a sistemului îi corespunde o anumită energie. Dacă sistemul se află inițial în starea *zero*, aplicându-i forțe exterioare convenabil alese îl putem duce, de exemplu, în starea *a*, efectuând lucrul mecanic L_a (cu convenția că lucrul efectuat asupra sistemului este negativ). Deci se poate scrie E_a-E_0=-L_a sau E_a=-L_a (cu E_0=0), prin aceasta definind energia sistemului în starea *a*. Definirea este arbitrară, întrucât starea de referință a fost aleasă arbitrar,

BCU CLUJ-NAPOCA UNIVERSITY LIBRARY

dar importante sunt variațiile de energie, care pot fi evaluate independent de reperul ales. *Relația de mai sus, între energie și lucrul mecanic, este valabilă doar în cazul când sistemul schimbă energie cu exteriorul numai sub formă de lucru mecanic.*

3.1.1. Lucrul mecanic efectuat prin variația volumului

În condițiile unei transformări cvasistatice, putem exprima lucrul mecanic cu ajutorul parametrilor de stare ai sistemului studiat. Să considerăm o anumită cantitate de gaz, închisă într-un cilindru cu ajutorul unui piston care se mișcă fără frecări (fig. 3.1.). Forța exterioară F_e acționează asupra pistonului de arie S, deplasându-l pe distanța dx. Cunoscând presiunea exterioară p_e, egală cu presiunea interioară p în procese cvasistatice, putem calcula lucrul mecanic efectuat de forțele exterioare,

$$\delta L_e = -p_e \cdot S \cdot dx = -p_e \cdot dV = -p \cdot dV \,. \qquad (3.2)$$

Această relație poate fi generalizată și pentru cazul când suprafața mobilă care delimitează sistemul are o formă oarecare. Lucrul mecanic efectuat prin deplasarea tuturor elementelor de suprafață se obține prin integrarea expresiei $p_e \cdot dS \cdot dx$ pe toată suprafața sistemului, în raport cu dS și cu dx. Deci în cazul general, expresia lucrului mecanic elementar, $\delta L = -\delta L_e$, este dată de relația

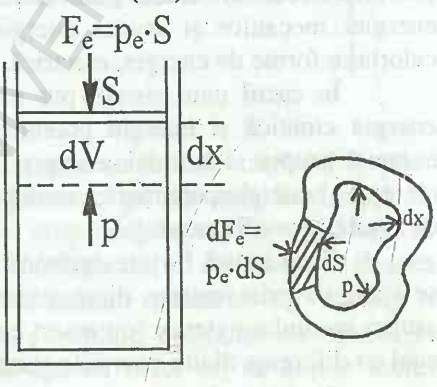


Fig. 3.1

$$\delta L = p \cdot dV \,. \qquad (3.3)$$

În deducerea expresiei de mai sus am considerat, în mod convențional, pozitiv ($L>0$) lucrul mecanic efectuat de sistem împotriva forțelor exterioare (la o creștere a volumului va corespunde un lucru mecanic pozitiv) și negativ ($L<0$) cel efectuat de mediul exterior asupra sistemului. Cele două mărimi sunt egale și de semn contrar.

În cazul când trecerea sistemului din starea inițială *1* în starea finală *2* se realizează printr-un proces cvasistatic, transformarea poate fi reprezentată grafic, iar lucrul mecanic total, evaluat prin integrala

$$L = \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV \,, \qquad (3.4)$$

între limitele V_1 și $V_2 > V_1$, se reprezintă prin aria $V_1 1 M 2 V_2 V_1$ (fig. 3.2). Integrala are o valoare bine determinată și mereu aceeași, numai dacă presiunea p este

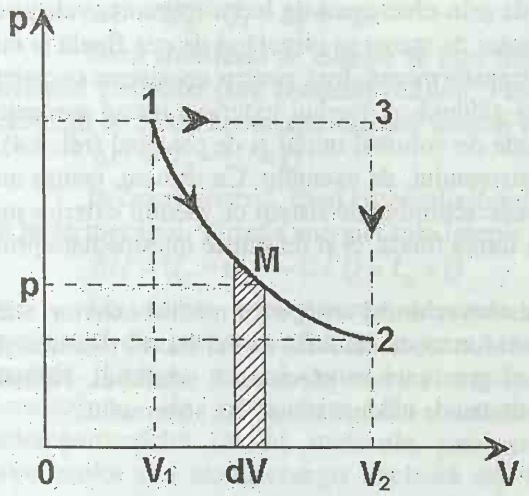


Fig. 3.2

funcție de volumul V şi nu depinde de temperatură sau de alt parametru de stare. Deci lucrul mecanic L *nu* este determinat numai de stările inițială şi finală ale sistemului, ci depinde şi de "drumul" pe care s-a efectuat transformarea. O astfel de mărime se spune că este *funcție de proces* şi nu este *funcție de stare*. Afirmația generală de mai sus se confirmă uşor în cazul gazului ideal, pentru care este uşor de arătat că lucrul mecanic schimbat de sistem cu mediul exterior într-o transformare izotermă este diferit de lucrul mecanic schimbat într-o transformare izobară (1-3) urmată de una izocoră (3-2), care duc sistemul în aceeaşi stare finală 2 (fig. 3.2).

Schimbul de energie sub formă de lucru mecanic, între un sistem şi mediul exterior, se poate realiza şi în alte moduri decât prin modificarea volumului. În mod analog cu expresia lucrului mecanic efectuat la variația volumului se scrie şi relația care exprimă lucrul mecanic de alungire efectuat de o forță exterioară F_e care întinde, sau comprimă, cu dl o bară elastică de lungime l:

$$\delta L_e = F_e \cdot dl\,. \qquad (3.5)$$

Lucrul mecanic elementar de răsucire a unei bare fixate la un capăt este

$$\delta L_e = M \cdot d\varphi\,, \qquad (3.6)$$

unde am notat cu M momentul cuplului de forțe care răsuceşte cu unghiul dφ capătul liber al barei.

Lucrul mecanic elementar necesar pentru a mări cu dS aria S a suprafeței libere a unui lichid este dat de expresia:

$$\delta L_e = \sigma \cdot dS\,, \qquad (3.7)$$

în care σ este coeficientul de tensiune superficială. Semnul (+) sau (-) în expresiile (3.5)-(3.7) este determinat de convenția de semn adoptată mai sus.

3.1.2. Schimbul de energie sub formă de căldură

În paragrafele anterioare am văzut că în cazul când sistemul considerat se află într-un înveliş adiabatic, lucrul mecanic schimbat de sistem cu mediul exterior nu depinde de modul în care se face schimbul. Cu alte cuvinte, pentru un sistem a

cărui stare nu poate fi schimbată decât prin efectuarea de lucru mecanic, valoarea lucrului mecanic transmis depinde numai de starea sa inițială și de cea finală și nu depinde de modul cum s-a efectuat transformarea. Însă pentru un sistem neizolat adiabatic, deci care poate schimba și căldură cu mediul exterior, lucrul mecanic efectuat de sistem în destindere depinde de volumul inițial și de cel final (rel. 3.4), dar poate depinde și de temperatura sistemului, de exemplu. Ca urmare, pentru un sistem neizolat adiabatic, lucrul mecanic schimbat de sistem cu mediul exterior nu depinde numai de starea inițială și de starea finală, ci și de stările intermediare prin care trece sistemul.

În general vorbind, când un sistem schimbă energie cu mediul exterior, atât sub formă de lucru mecanic, cât și sub formă de căldură, atunci lucrul mecanic și căldura schimbate depind de procesul prin care se efectuează schimbul. Numai precizând procesul, putem evalua cantitatea de căldură transmisă sistemului.

3.1.3. Energia internă

Deși în termodinamică se utilizează uneori termenul "rezervor de căldură", niciodată nu vom evalua cantitatea de căldură conținută de un corp. Prin "rezervor de căldură" se înțelege un sistem, un corp, care posedă o energie internă de natură termică (o anumită "rezervă de căldură"), legată de agitația moleculară. Putem evalua numai căldura pe care un alt corp o primește de la "rezervorul de căldură", dar nu căldura conținută de acel "rezervor". Energia internă are anumite proprietăți care o deosebesc net de lucrul mecanic și de căldură.

Să considerăm un sistem termodinamic neizolat adiabatic, deci care poate schimba cu mediul exterior atât lucru mecanic, cât și căldură. Dacă acest sistem primește lucrul mecanic $-L$ (lucrul mecanic efectuat de forțele exterioare este considerat negativ, $L<0$) și cantitatea de căldură $+Q$ (Q este pozitiv când sistemul primește căldură și negativ când cedează), starea lui se schimbă. Măsura acestei schimbări este dată prin evaluarea diferenței ce există între stările finală și inițială ale sistemului. La trecerea din starea inițială în starea finală, sistemul a primit energia $(-L+Q)$. Se constată că, deși atât L, cât și Q depind de procesul prin care au fost transmise sistemului, funcția $(-L+Q)$ nu depinde decât de starea finală și de starea inițială a sistemului, deci este variația unei funcții de stare pe care o numim *energie internă* (Clausius, 1850).

În cazul particular când schimbul de energie între sistem și mediul exterior se face cu variația parametrilor de stare externi (cei determinați de poziția corpurilor exterioare), se spune că sistemul absoarbe (sau produce) lucru mecanic. *Dacă sistemul este izolat adiabatic*, atunci el nu schimbă căldură. Notând cu L lucrul mecanic (pozitiv) efectuat de sistem asupra mediului exterior (egal cu $-L_e$, lucrul exterior) și cu U_1 și respectiv U_2 valoarea energiei interne a sistemului în starea inițială și în starea finală, conservarea energiei implică relația:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = L_e = -L. \qquad (3.8)$$

Dacă transferul de energie se face fără variația parametrilor externi, atunci sistemul absoarbe (sau cedează) căldură. Păstrând convenția cu privire la semnul cantității de căldură, variația energiei interne va fi

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q. \qquad (3.9)$$

În cazul general, când sistemul schimbă cu mediul exterior atât căldură, cât și lucru mecanic, variația energiei sale interne va fi egală cu

$$\Delta U = U_2 - U_1 = -L + Q = L_e + Q. \qquad (3.10)$$

Un sistem termodinamic cuprinde o parte macroscopică din Univers, constituită din particule aflate în mișcare și interacțiune, deci posedând o anumită energie. Energia internă cuprinde energiile tuturor formelor de mișcare și de interacțiune ale particulelor din sistem: energia de agitație termică a microparticulelor (atomi, molecule, ioni etc.), energia de interacțiune, energia electronilor din atom, energia nucleară etc. Pentru a distinge energia internă de energia totală a unui sistem (care cuprinde și interacțiunea cu alte sisteme), se precizează că energia internă este raportată la centrul de masă al sistemului. *Valoarea absolută a energiei interne nu poate fi determinată, deoarece un sistem termodinamic nu poate fi adus într-o stare lipsită complet de energie.* Determinarea energiei interne se face până la o constantă arbitrară, care nu poate fi evaluată prin metode termodinamice. Uneori această constantă se poate alege egală cu zero.

Energia internă a unui sistem omogen este o mărime aditivă, egală cu suma energiilor interne ale tuturor părților macroscopice ale sistemului. În cazul unui sistem eterogen, trebuie să se ia în considerare și energia stratului de separație între părțile componente.

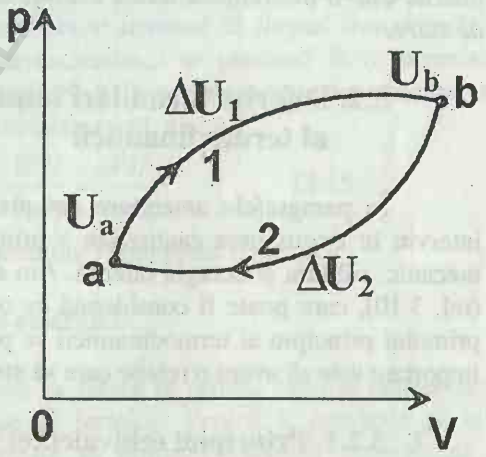


Fig. 3.3

Deosebirea dintre energia internă, pe de o parte, și lucrul mecanic și căldură, pe de altă parte, se poate evidenția și analizând o transformare în ciclu închis. Sistemul revenind în starea lui inițială, variația energiei interne trebuie să fie zero; la trecerea din starea *a* în starea *b*, $\Delta U = U_b - U_a$ trebuie să aibă aceeași valoare, indiferent de drumul urmat. Dacă variația energiei interne într-o transformare ciclică ar fi diferită de zero, atunci s-ar încălca principiul conservării energiei. De exemplu, presupunând că variația

energiei interne pe drumul *a1b* (fig. 3.3) ar fi mai mare decât variația energiei interne pe drumul *a2b*, parcurgând drumul *a1b* energia internă ar crește cu ΔU_1, iar revenind în starea inițială pe drumul *b2a*, energia internă ar scădea numai cu $\Delta U_2<\Delta U_1$. Variația netă de energie a sistemului va fi $\Delta U=\Delta U_1-\Delta U_2>0$, deci sistemul ar câștiga energie din nimic. Rezultă că energia internă este o funcție de starea sistemului, variația ei într-un proces ciclic închis este nulă, iar într-un proces deschis nu depinde de drumul pe care se efectuează transformarea.

Referindu-ne la două stări infinit apropiate dintr-o transformare (de exemplu transformarea ciclică reprezentată în fig. 3.3), variația elementară a energiei interne a sistemului ce evoluează între aceste stări o vom nota cu dU, reprezentând diferențiala lui U. Variația energiei interne într-o transformare deschisă, de la a la b, se va obține prin însumarea (integrarea) tuturor variațiilor infinitezimale de energie de la a la b

$$\Delta U = \int_a^b dU = U_b - U_a. \qquad (3.11)$$

Extinzând integrala pe întreg ciclul închis (marcând aceasta cu un cerc peste simbolul integralei), valoarea ei va fi zero:

$$\oint dU = 0. \qquad (3.12)$$

Aceste relații sunt valabile întrucât U este o funcție de stare. În acest caz diferențiala dU este o *diferențială totală exactă*. Afirmând că diferențiala energiei interne este o diferențială totală exactă, afirmăm că *energia internă este o funcție de stare*.

3.2. Diferite formulări (enunțuri) ale primului principiu al termodinamicii

În paragrafele anterioare am precizat proprietățile mărimilor fizice care intervin în exprimarea cantitativă a primului principiu al termodinamicii: lucrul mecanic, căldura și energia internă. Am scris chiar și o relație între aceste mărimi (rel. 3.10), care poate fi considerată ca o formulare a primului principiu. Enunțul primului principiu al termodinamicii se poate face prin afirmații sintetice, dar mai important este să avem o relație care să stea la baza evaluărilor cantitative.

3.2.1. Principiul echivalenței

Pe baza constatării experimentale că lucrul mecanic este echivalent cu căldura, pentru o transformare în ciclu închis, principiul întâi al termodinamicii se poate enunța ca principiul echivalenței: *într-un proces ciclic, cantitatea de căldură*

primită de sistem este egală cu lucrul mecanic efectuat de sistem asupra mediului exterior.

Dacă sistemul este izolat adiabatic, lucrul mecanic efectuat de sistem asupra mediului exterior este egal cu variația (scăderea) energiei sale interne (rel. 3.8). Presupunând că procesul este elementar, sistemul efectuând lucrul mecanic elementar δL, forma diferențială a principiului întâi va fi

$$dU = -\delta L, \qquad (3.13)$$

în care am utilizat simbolul δ pentru a sublinia că nu este vorba de o diferențială, ci de o cantitate elementară de lucru mecanic (mărime de proces).

În cazul general, când sistemul schimbă cu exteriorul atât căldură, cât şi lucru mecanic, primul principiu poate fi enunțat astfel: *în orice transformare, variația energiei interne este egală cu suma algebrică dintre căldura şi lucrul mecanic schimbate de sistem cu mediul exterior.* Această afirmație nu este altceva decât conținutul relației (3.10), care, pentru un proces elementar, când stările între care evoluează sistemul sunt infinit apropiate, se poate scrie şi sub forma

$$\delta Q = dU + \delta L. \qquad (3.14)$$

3.2.2. Energia internă, funcție de stare

Un enunț mai general pentru principiul întâi se poate da evidențiind principala caracteristică a energiei interne: *în orice transformare, variația energiei interne a unui sistem depinde numai de starea sa inițială şi de cea finală şi nu depinde de stările intermediare prin care trece sistemul în timpul transformării.* Acest enunț al primului principiu al termodinamicii se pretează la o formulare matematică utilizabilă în evaluările cantitative. Pentru aceasta este suficient să scriem condiția ca dU să fie diferențială totală exactă, adică

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial U}{\partial y}\right)_x dy \text{ şi } \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 U}{\partial y \partial x}, \qquad (3.15)$$

cu x şi y notând parametrii de stare ai sistemului (Supliment III (a)).

3.2.3. Principiul conservării energiei

Principiul întâi al termodinamicii se referă în primul rând la conservarea energiei în cazul proceselor mecanice şi termice. Pentru a cuprinde şi alte fenomene (forme de interacțiune), trebuie să utilizăm expresia generalizată a lucrului mecanic, $\delta L = \sum X_i dY_i$, unde X_i notează parametrii intensivi, iar Y_i-pe cei extensivi, încât forma diferențială a principiului întâi se va scrie (pentru sisteme cu masă constantă) ca

$$\delta Q = dU + \sum_i X_i dY_i . \qquad (3.16)$$

Când lucrul mecanic schimbat cu exteriorul se efectuează numai prin variația volumului, expresia principiului întâi are forma

$$\delta Q = dU + p \cdot dV . \qquad (3.17)$$

Primul principiu al termodinamicii se bazează pe observațiile experimentale privind echivalența căldurii cu lucrul mecanic și pe acelea privind *imposibilitatea realizării unui perpetuum mobile de speța întâi* – un dispozitiv care să funcționeze (să efectueze lucru mecanic) fără consum de energie din exterior.

3.3. Consecințe ale primului principiu al termodinamicii

Plecând de la expresia matematică a primului principiu al termodinamicii și de la ecuația de stare a gazului ideal, vom obține o serie de relații importante, care sunt consecințe firești ale acestui principiu atât de general. Astfel se stabilește legătura organică, internă, între unele constatări experimentale, aparent independente, făcute înainte de descoperirea primului principiu al termodinamicii.

3.3.1. Energia internă și entalpia gazului ideal. Efectul Joule-Thomson

Există câteva cazuri particulare în care primul principiu al termodinamicii capătă o expresie matematică foarte simplă. Când sistemul studiat este complet izolat, neputând schimba cu exteriorul nici căldură, nici lucru mecanic, energia lui internă nu variază, deci $\delta Q=0$, $\delta L=0$ și $dU=0$. Când sistemul se află într-un înveliș adiabatic, rezultă că $\delta Q=0$ și ca urmare $dU=-\delta L$. Este cazul unui sistem în care au loc numai procese în care lucrul mecanic schimbat cu exteriorul este o funcție de stare.

Și cantitatea de căldură schimbată de sistem cu exteriorul poate fi o funcție de stare în cazurile particulare când procesele cvasistatice care au loc în sistem se petrec la presiune constantă sau la volum constant. În procesele izocore, expresia primului principiu al termodinamicii (3.17) devine $\delta Q_V=dU$, iar după integrare, $Q_V=U_2-U_1$. Deci cantitatea de căldură ce intervine într-o transformare izocoră nu depinde de stările intermediare, ci numai de stările inițială și finală ale sistemului.

În transformările izobare, presiunea fiind constantă, expresia (3.17) a primului principiu poate fi scrisă sub forma

$$\delta Q_p = dU + d(pV) = d(U + pV) , \qquad (3.18)$$

care, după integrare între starea inițială 1 și starea finală 2, devine:

$$Q = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) . \qquad (3.19)$$

Suma din paranteze a fost notată cu $H=U+pV$ şi numită funcţie de căldură (Gibbs) sau *entalpie* (K. Onnes). Cu această notaţie, putem scrie:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H\,, \qquad (3.20)$$

ceea ce ne spune că, într-o transformare izobară, cantitatea de căldură schimbată de un sistem cu mediul exterior este egală cu variaţia entalpiei, depinzând numai de starea sa iniţială şi cea finală, fiind independentă de stările intermediare.

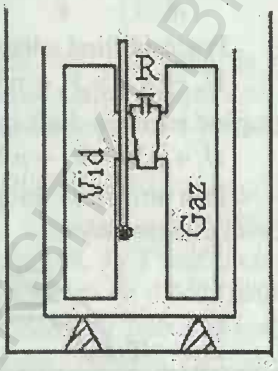


Fig. 3.4

Stabilirea relaţiei de dependenţă a energiei interne de parametrii de stare este o problemă de fizică statistică (teorie cinetică). În cazul gazului ideal, putem obţine unele informaţii plecând de la ecuaţia de stare termică şi utilizând unele observaţii experimentale.

Încă în anul 1807, Gay-Lussac a studiat dependenţa energiei interne a gazelor de volumul lor. Două recipiente, unul plin cu gaz şi celălalt vidat, introduse într-un calorimetru (fig. 3.4), au fost conectate între ele cu ajutorul robinetului R. La deschiderea robinetului, gazul se destinde şi ocupă ambele recipiente. Termometrul nu arată nici o variaţie de temperatură, deci gazul a suferit o transformare la temperatură constantă, în cursul căreia n-a schimbat nici căldură, nici lucru mecanic cu mediul exterior. Energia lui internă rămâne constantă, nedepinzând nici de presiune, nici de volumul gazului, parametri care s-au schimbat.

Experimentul lui Gay-Lussac, reluat de Joule în anul 1843, a condus la acelaşi rezultat: temperatura gazului rămâne constantă în urma destinderii în vid. Neschimbând nici lucru mecanic, nici căldură cu exteriorul, din primul principiu al termodinamicii rezultă că energia internă rămâne neschimbată, ca şi temperatura:

$$U_1(V_1,T_1) = U_2(V_2,T_2)\,. \qquad (3.21)$$

Dar cum T_1 este egal cu T_2, relaţia de mai sus nu poate fi adevărată decât dacă energia internă a gazului ideal, U, nu depinde de volumul V, ci numai de temperatura T: $U=U(T)$. Această afirmaţie este cunoscută ca *legea lui Joule*.

Experimentele efectuate de Gay-Lussac şi Joule au fost considerate insuficient de sensibile pentru a pune în evidenţă variaţii de temperatură presupuse foarte mici şi, ca urmare, Joule împreună cu W. Thomson au întreprins un nou şir de experimente, între anii 1852-1862. Pentru a mări sensibilitatea, au recurs la un proces staţionar, gazul destinzându-se printr-un dop poros, o supapă de laminare, de la presiunea p_1 la presiunea $p_2<p_1$. Totul se petrece într-un tub înconjurat de un înveliş adiabatic. O anumită cantitate de gaz ocupă volumul V_1 la presiunea p_1 şi,

după destindere, volumul V_2 la presiunea p_2. În cursul procesului, volumul din stânga dopului (fig. 3.5) scade de la V_1 la zero, iar cel din dreapta creşte de la zero la V_2. Lucrul mecanic efectuat de gaz este:

$$L = \int_{V_1}^{0} p_1 dV + \int_{0}^{V_2} p_2 dV = p_2 V_2 - p_1 V_1 . \qquad (3.22)$$

Procesul fiind adiabatic, din primul principiu al termodinamicii rezultă:

$$U_2 - U_1 + p_2 V_2 - p_1 V_1 = 0 \qquad (3.23)$$

şi, grupând termenii după indici, avem:

$$U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2 \text{, sau } H_1 = H_2 . \qquad (3.24)$$

Prin urmare, în procesul Joule-Thomson entalpia gazului nu variază, procesul este *izentalpic*.

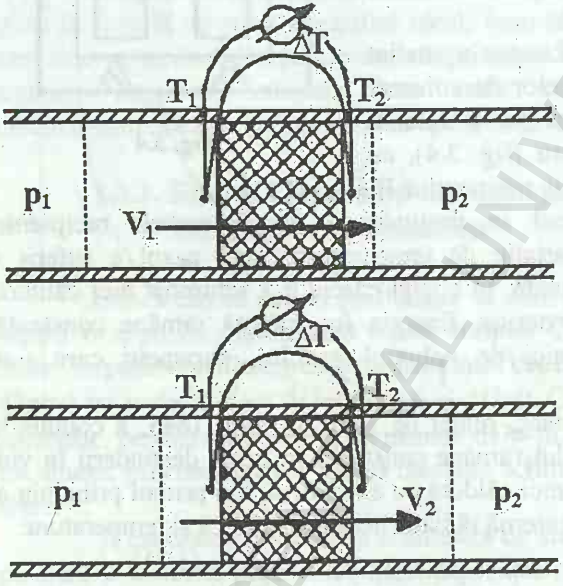


Fig. 3.5

Cu ajutorul a două termometre, se măsoară temperatura gazului de o parte şi de alta a dopului poros. În timpul curgerii staţionare a unui gaz real s-a constatat o uşoară răcire a gazelor (efect pozitiv), cu excepţia a câtorva printre care şi hidrogenul, care se încălzeşte (efect negativ). S-a mai constatat că diferenţa de temperatură înregistrată ($\Delta T = T_2 - T_1$) este cu atât mai mică, cu cât gazul este mai rarefiat, deci mai aproape de starea ideală. La limită, înseamnă că avem $\Delta T = 0$, iar gazul supunându-se legii Boyle-Mariotte, din relaţia (3.24) rezultă:

$$U_1 = U_2 \quad \text{sau } U(T, V_1) = U(T, V_2) . \qquad (3.25)$$

Aşadar, energia internă a gazului ideal nu poate fi funcţie de volum, ci numai de temperatură, $U = U(T)$. Forma explicită a acestei funcţii, care constituie *ecuaţia de stare calorică* a gazului ideal, se stabileşte fie experimental, prin măsurarea capacităţii calorice, fie apelând la metodele fizicii statistice.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

3.3.2. Lucrul mecanic în transformările reversibile ale gazului ideal

Lucrul mecanic efectuat prin variația volumului unui fluid se calculează cu relația cunoscută

$$L = \int pdV , \tag{3.26}$$

în care se presupune că valorile presiunii şi volumului sunt cunoscute în orice moment, ceea ce este posibil în cazul transformărilor cvasistatice. Pentru a efectua integrala din expresia (3.26), este necesar să cunoaştem relația între presiune şi volum, după care are loc transformarea.

Transformarea izotermă reversibilă a gazului ideal este guvernată de legea lui Boyle-Mariotte, $p_1V_1=p_2V_2=pV$. Să considerăm o cantitate de gaz ideal în echilibru şi în contact cu un termostat la aceeaşi temperatură, T_1. Printr-o creştere dp infinit mică a presiunii exterioare, volumul gazului variază cu dV<0 (scade) şi gazul primeşte lucrul mecanic $\delta L_e=-pdV$. Energia lui internă ar trebui să crească, deci şi temperatura, dar fiind în contact cu un termostat, cedează cantitatea de căldură $\delta Q=\delta L_e$, astfel încât energia internă, deci şi temperatura gazului ideal rămân constante.

Transformarea izotermă reversibilă finită, din starea 1 în starea 2, se compune dintr-o succesiune de transformări izoterme reversibile elementare. Lucrul mecanic total se evaluează prin integrare conform relației (3.26) şi utilizând legea Boyle-Mariotte, $p_1V_1=p_2V_2$:

$$L = \int_{V_1}^{V_2} pdV = p_1V_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} . \tag{3.27}$$

Dacă apelăm şi la ecuația de stare $p_1V_1=\nu RT_1$, lucrul mecanic capătă expresia:

$$L = \nu RT_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \nu RT_1 \ln\frac{V_2}{V_1} = \nu RT_1 \ln\frac{p_1}{p_2} . \tag{3.28}$$

Fiind vorba de o transformare izotermă a gazului ideal, calculând lucrul mecanic schimbat de sistem cu mediul exterior, am calculat şi cantitatea de căldură schimbată, întrucât are aceeaşi valoare.

Transformarea adiabatică reversibilă a gazului ideal este guvernată de *legea lui Poisson*, pe care urmează să o deducem.

O demonstrație frecvent întâlnită face apel la principiul întâi, ecuația de stare şi relația lui Robert Mayer. Pentru un proces adiabatic, ecuația principiului întâi se scrie sub forma:

$$dU + pdV = 0 \tag{3.29}$$

şi, având în vedere relația d$U=\nu C_V$dT, relația de mai sus devine:

$$\nu C_V dT = -pdV . \tag{3.30}$$

Diferențiind ecuația de stare a gazului ideal, obținem relația:

$$pdV + Vdp = \nu RdT\,, \qquad (3.31)$$

care ne permite să eliminăm pe dT din relația (3.30). Eliminând și pe R cu ajutorul relației C_p-C_V=R și notând C_p/C_V=γ, obținem:

$$\frac{dp}{p} + \gamma\frac{dV}{V} = 0\,, \qquad (3.32)$$

ceea ce constituie *ecuația lui Poisson* sub formă diferențială. Integrând în membrul stâng de la p_1 la p_2, respectiv de la V_1 la V_2, se obține:

$$p_1V_1^{\gamma} = p_2V_2^{\gamma} = pV^{\gamma} = const.\,, \qquad (3.33)$$

relație cunoscută ca *legea lui Poisson* (1781-1840) sau legea compresibilității adiabatice a gazului ideal.

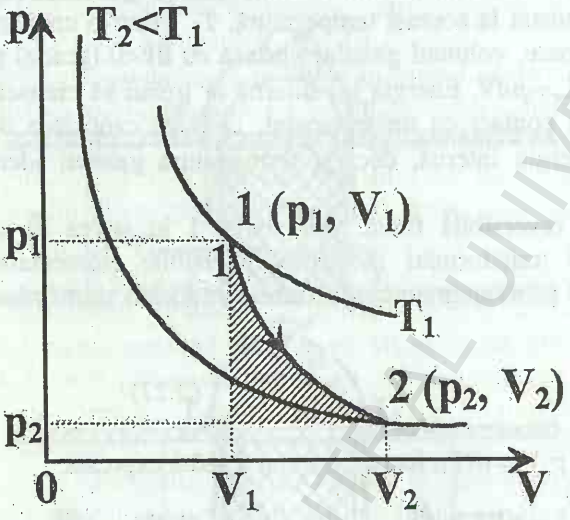


Fig. 3.6

Dacă dorim să punem în evidență variația de temperatură ce însoțește o transformare adiabatică, trebuie să apelăm și la ecuația de stare a gazului ideal. În starea 1 (fig. 3.6), ecuația de stare a gazului se scrie p_1V_1=νRT_1, iar în starea 2, p_2V_2=νRT_2. Făcând raportul lor, obținem:

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{T_2}{T_1}\cdot\frac{V_1}{V_2} \qquad (3.34)$$

și, având în vedere că punctele 1 și 2 sunt pe aceeași adiabată, din ecuația lui Poisson obținem altă expresie a raportului p_2/p_1, ceea ce ne permite să eliminăm presiunea din relația (3.34). În modul acesta, se ajunge la relația $T\cdot V^{\gamma-1}$=const., sau, dacă se elimină volumul, se obține $T\cdot p^{(1-\gamma)/\gamma}$=const. Exponentul adiabatic γ=C_p/C_V fiind supraunitar, rezultă că *o dilatare adiabatică este însoțită de o răcire a gazului, iar o comprimare adiabatică duce la încălzirea gazului.*

Lucrul mecanic efectuat de gaz într-o destindere adiabatică se calculează în același mod ca în cazul transformării izoterme, dar utilizând legea lui Poisson sub forma (3.33), rezultă expresia:

$$L = \int_{V_1}^{V_2} pdV = p_1V_1^{\gamma}\int_{V_1}^{V_2} V^{-\gamma}dV\,, \qquad (3.35)$$

care, după integrare, conduce la:

BCU "LUCIAN BLAGA" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$L=\frac{p_1V_1^{\gamma}}{1-\gamma}\left(V_2^{1-\gamma}-V_1^{1-\gamma}\right). \qquad (3.36)$$

Această relaţie se mai poate scrie şi sub forma:

$$L=\frac{p_2V_2-p_1V_1}{1-\gamma}, \qquad (3.37)$$

dacă ţinem seama de relaţia (3.33).

Dacă se scoate în factor $V_1^{1-\gamma}$ în relaţia (3.36), obţinem altă expresie a lucrului mecanic:

$$L=\frac{p_1V_1}{\gamma-1}\left[1-\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{1-\gamma}\right], \qquad (3.38)$$

şi, având în vedere că la temperatura T_1 putem scrie $p_1V_1=\nu RT_1$, rezultă:

$$L=\frac{\nu RT}{\gamma-1}\left[1-\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{1-\gamma}\right]. \qquad (3.39)$$

Conform principiului întâi al termodinamicii, în transformarea adiabatică lucrul mecanic este egal cu variaţia energiei interne, cu semn schimbat, iar conform legii lui Joule, pentru gazul ideal, energia internă depinde numai de temperatură. Într-adevăr, din relaţia (3.30) integrată între T_1 şi T_2, obţinem:

$$\Delta U=\int_{T_1}^{T_2}\nu C_V dT=\nu C_V(T_2-T_1). \qquad (3.40)$$

Cu ajutorul relaţiei lui Robert Mayer, sub forma $(\gamma-1)C_V=R$, expresia variaţiei energiei interne devine

$$\Delta U=\frac{\nu R}{\gamma-1}(T_2-T_1)=-L. \qquad (3.41)$$

Acelaşi rezultat se poate obţine transformând relaţia (3.37) cu ajutorul ecuaţiei de stare a gazului ideal, având în vedere relaţia dintre lucrul mecanic şi variaţia energiei interne în procesele adiabatice, $L=-\Delta U$.

3.3.3. Procese politropice

Procesul termodinamic în care căldura molară C rămâne constantă se numeşte *proces politropic* (poli-mult; tropos-cale, direcţie). Toate procesele discutate mai sus sunt procese politropice, deoarece în toate cazurile am considerat capacitatea calorică constantă. Ecuaţia unui proces politropic într-un gaz ideal este asemănătoare cu ecuaţia lui Poisson pentru procesele adiabatice.

Plecând de la expresia primului principiu al termodinamicii

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$dU + pdV = \delta Q \qquad (3.42)$$

şi, substituind aici $\delta Q = \nu C \cdot dT$ şi $dU = \nu C_V \cdot dT$, obţinem:

$$C_V dT + pdV = CdT \qquad (3.43)$$

şi, cu ajutorul ecuaţiei de stare, împreună cu relaţia lui Robert Mayer (ca şi în cazul transformării adiabatice), se obţine

$$(C - C_p)pdV + (C - C_V)Vdp = 0. \qquad (3.44)$$

Făcând notaţia $n=(C-C_p)/(C-C_V)$, introducem exponentul politropic n şi, prin integrare, se ajunge la ecuaţia transformării politropice:

$$pV^n = const. \qquad (3.45)$$

Dând valori particulare coeficientului politropic, obţinem ecuaţiile transformărilor deja studiate. Pentru $n=0$ procesul este izobar, $C=C_p$ (fig. 3.7). Dacă se ia $n=\infty$, atunci scriind ecuaţia politropei sub forma $V \cdot p^{1/n}=$const., rezultă că

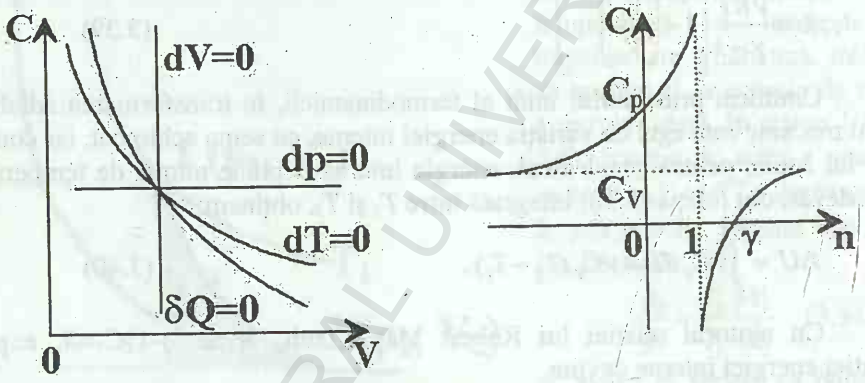


Fig. 3.7

procesul este izocor, $C=C_V$. Transformarea izotermă se obţine pentru $n=1$ şi, implicit, $C=\infty$. În fine, pentru transformarea adiabatică, se ia $n=\gamma$ şi capacitatea calorică este zero (fig. 3.7), căci sistemul nu schimbă căldură cu exteriorul, $\delta Q=0$. În figura alăturată sunt date curbele ce descriu diferitele procese politropice, în coordonatele p-V, precum şi graficul $C=f(n)$.

Supliment III

(a) Elemente de calcul diferenţial

Derivate parţiale. Am văzut că ecuaţia de stare a unui sistem, în cazul cel mai simplu, se poate scrie sub forma generală

$$f(x, y, z) = 0. \qquad (III.1)$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Din această ecuație se poate exprima una dintre variabile ca funcție de celelalte două, obținându-se ecuația de stare în funcție de perechea de variabile independente (x,y), (y,z) sau (x,z). Alegând ca variabile independente x și y, ecuația (III.1) devine:

$$z = z(x, y), \qquad \text{(III.2)}$$

exprimând că mărimea z este o funcție de stare depinzând de parametrii de stare x și y.

Diferențiind ecuația (III.2), se obține expresia:

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy, \qquad \text{(III.3)}$$

în care cantitățile din paranteze se numesc *derivate parțiale*, iar indicii y și x marchează variabila care se consideră constantă în operația respectivă de derivare. Evident, în mod analog se poate scrie și relația:

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz, \qquad \text{(III.4)}$$

care, după înlocuirea în (III.3) și gruparea termenilor, conduce la egalitatea:

$$\left[\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y - 1\right] dx + \left[\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\right] dy = 0. \qquad \text{(III.5)}$$

Dată fiind independența variabilelor y și z, pentru a fi satisfăcută ecuația (III.5), trebuie ca expresiile din parantezele drepte să fie egale cu zero. În felul acesta, din prima paranteză se obține:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \frac{1}{\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y}, \text{ analog } \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x} \text{ și } \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z}. \qquad \text{(III.6)}$$

Anulând acum expresia din cea de a doua paranteză dreaptă, în care se introduce a doua egalitate din (III.6), se obține relația ciclică:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1, \qquad \text{(III.7)}$$

care permite exprimarea unei derivate parțiale în funcție de celelalte două.

Diferențiale totale exacte. Este de subliniat că, păstrând pe x și y ca variabile independente, diferențiala funcției $z(x,y)$, sau a altei funcții de stare $F(x,y)$, este o diferențială totală exactă. Diferențiala acestei funcții este tot o funcție de x și y, care poate fi adusă la forma:

$$dF = A(x, y)dx + B(x, y)dy. \qquad \text{(III.8)}$$

Variația funcției de stare $F(x,y)$ nu depinde de drumul urmat, ci numai de starea inițială și starea finală; ea se evaluează prin integrare de-a lungul curbei pe care are loc transformarea:

$$\int_1^2 dF(x,y) = F(x_2,y_2) - F(x_1,y_1)\,. \qquad \text{(III.9)}$$

Evident că integrala pe un contur închis va fi nulă, dacă $F(x,y)$ este o funcție de stare.

Se poate demonstra că, în general, condiția necesară și suficientă pentru ca o formă diferențială de tipul (III.8) să fie o diferențială totală exactă este satisfacerea egalității:

$$\left(\frac{\partial A(x,y)}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial B(x,y)}{\partial x}\right)_y. \qquad \text{(III.10)}$$

Pentru o funcție de stare $F(x,y)$, diferențiala de tipul (III.8) se scrie sub forma:

$$dF(x,y) = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x dy\,, \qquad \text{(III.11)}$$

iar relația (III.10) devine:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 F}{\partial y \partial x}. \qquad \text{(III.12)}$$

Așadar, se poate spune că egalitatea derivatelor parțiale mixte de ordinul al doilea (indiferent de ordinea derivării) reprezintă condiția necesară și suficientă pentru ca expresia (III.11) să fie diferențială totală exactă.

Dacă F este funcție de trei variabile, x, y, z, atunci diferențiala ei se scrie sub forma:

$$dF(x,y,z) = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{y,z} dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_{x,z} dy + \left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)_{x,y} dz\,, \qquad \text{(III.13)}$$

iar condițiile ca $dF(x,y,z)$ să fie diferențială totală exactă sunt:

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y}\right)_z = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial y \partial x}\right)_z; \left(\frac{\partial^2 F}{\partial y \partial z}\right)_x = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial z \partial y}\right)_x; \left(\frac{\partial^2 F}{\partial x \partial z}\right)_y = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial z \partial x}\right)_y. \qquad \text{(III.14)}$$

Pentru a arăta că aceste condiții sunt satisfăcute de unele forme diferențiale și nu sunt satisfăcute de altele, să considerăm următorul exemplu. Fie $F(x,y)$ de forma:

$$F(x,y) = x^2 y - xz^3 - z\,. \qquad \text{(III.15)}$$

Diferențiala funcției de mai sus este

$$dF(x,y,z) = (2xy - z^3)dx + x^2 dy - (3xz^2 + 1)dz\,, \qquad \text{(III.16)}$$

iar condițiile (III.14) sunt satisfăcute:

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\frac{\partial(x^2)}{\partial x} = 2x = \frac{\partial^2(2xy - z^3)}{\partial y}$$
$$\frac{\partial(2xy - z^3)}{\partial z} = -3z^2 = -\frac{\partial(3xz^2 + 1)}{\partial z}. \qquad \text{(III.17)}$$
$$\frac{\partial(x^2)}{\partial z} = 0 = \frac{\partial(-3xz^2 - 1)}{\partial y}$$

Prin urmare, $F(x,y,z)$ dat de (III.15) admite o diferențială totală exactă, care este expresia (III.16).

Dacă se consideră însă forma diferențială

$$dF(x,y,z) = (2xy - z^3)dx + x^2 dy + (3xz^2 + 1)dz, \qquad \text{(III.18)}$$

atunci se vede uşor că ea nu reprezintă o diferențială totală exactă, condițiile (III.14) nefiind satisfăcute.

(b) Determinarea raportului C_p/C_V. Metoda Clément-Désormes

Căldura specifică a corpurilor solide şi lichide se măsoară, de regulă, la presiune constantă (presiunea atmosferică). Având în vedere că, în aceste condiții, pentru diferențe de temperatură nu prea mari, variația de volum rezultată este mică, într-o primă aproximație, la solide şi lichide nu se face deosebirea între c_p şi c_V. În cazul gazelor însă, diferența celor doi coeficienți calorici sau a raportului acestora în raport cu unitatea devin semnificative şi se impun a fi măsurate.

În continuare vom prezenta o metodă simplă pentru determinarea raportului căldurilor specifice la gaze.

Măsurarea raportului $C_p/C_V=\gamma$ (coeficientul adiabatic) prezintă importanță, întrucât acesta intră în unele relații termodinamice de bază, de exemplu în ecuațiile proceselor adiabatice. În acelaşi timp, el permite calcularea căldurii molare la volum constant (mai greu de măsurat), dacă se cunoaşte căldura molară la presiune constantă, mai uşor accesibilă experimental.

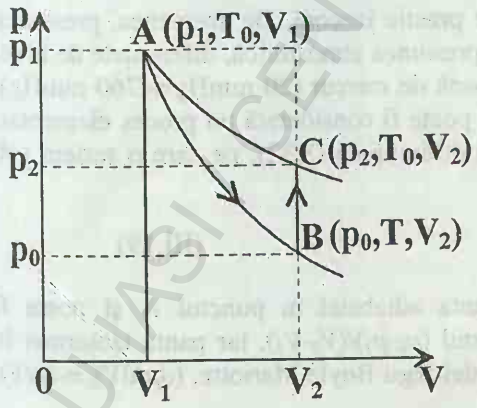


Fig. III.1

Metoda Clément şi Désormes (1819) constă în forțarea unui gaz să efectueze o transformare adiabatică şi apoi una izocoră, care să aducă gazul la temperatura inițială (fig. III.1). Dispozitivul experimental (fig. III.2) constă dintr-un balon B în legătură cu un manometru M şi închis cu două robinete, R_1 şi R_2. Robinetul R_2 fiind închis, prin R_1 se introduce o cantitate

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

de gaz (aer) la o presiune uşor superioară presiunii atmosferice p_0. Gazul din balon atinge starea de echilibru termodinamic la presiunea $p_1=p_0+h_1$ şi la temperatura T_0 (punctul A, fig. III.1). Deschizând robinetul R_2 pentru un timp scurt, o parte din gaz iese şi presiunea scade până la p_0 ($h_1 \to 0$). Gazul rămas în balon s-a dilatat adiabatic şi, efectuând lucru mecanic, energia lui internă a scăzut, deci şi temperatura sa, care devine $T<T_0$ (punctul B, fig. III.1).

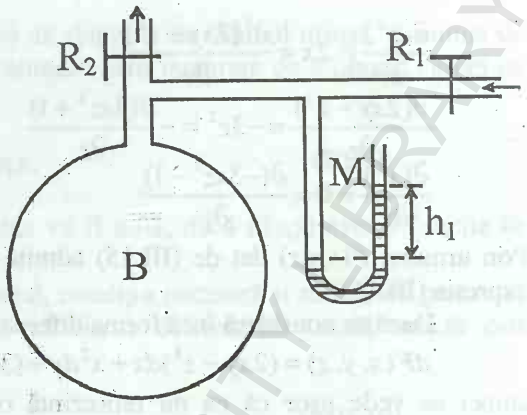


Fig. III.2

Procesul adiabatic se produce în timpul scurt cât robinetul R_2 este deschis. După închiderea robinetului R_2, gazul schimbă căldură cu mediul exterior, prin pereţii balonului, şi se încălzeşte încet, atingând temperatura T_0 a mediului ambiant (punctul C). Dacă volumul gazului din balon este mult mai mare decât volumul gazului din corpul manometrului, încălzirea este practic izocoră. Presiunea finală va fi $p_2=p_0+h_2$.

Pentru a stabili o relaţie între indicaţiile manometrului, h_1 şi h_2, şi coeficientul adiabatic, să urmărim pe grafic transformările suferite de gazul din balon. În starea iniţială (A, Fig. III.1), gazul este caracterizat prin parametrii (p_1, T_0, V_1), iar după transformarea adiabatică ajunge în starea B, cu parametrii (p_0, T, V_2). Transformarea izocoră aduce gazul la temperatura iniţială în punctul C, cu parametrii (p_2, T_0, V_2).

Să analizăm acum condiţiile experimentale. Volumul balonului fiind mare, variaţiile de volum ce apar prin schimbarea nivelului lichidului din manometru sunt neglijabile. Deci trasformarea B→C este practic izocoră. De asemenea, presiunea gazului în balon este foarte apropiată de presiunea atmosferică, diferenţele de nivel h_1 şi h_2 fiind de ordinul a 10-20 cm coloană de mercur (20 mmHg<<760 mmHg). În aceste condiţii, destinderea adiabatică poate fi considerată un proces elementar, guvernat de legea lui Poisson sub formă diferenţială (3.32), pe care o scriem sub forma:

$$\gamma = -\frac{V}{p}\cdot\left(\frac{dp}{dV}\right)_{ad}. \qquad \text{(III.19)}$$

Observăm că $(dp/dV)_{ad}$ este panta adiabatei în punctul A şi poate fi calculată cu suficientă precizie din raportul $(p_0-p_1)/(V_2-V_1)$, iar panta izotermei în punctul A rezultă din diferenţierea expresiei legii Boyle Mariotte, $(dp/dV)_i = -(p/V)$,

putând fi exprimată, la rândul ei, prin raportul $(p_2-p_1)/(V_2-V_1)$. Introducând expresiile pentru pantele izotermei şi adiabatei în relaţia (III.19), obţinem:

$$\gamma = \frac{V_2 - V_1}{p_2 - p_1} \cdot \frac{p_0 - p_1}{V_2 - V_1}. \qquad \text{(III.20)}$$

Având în vedere expresiile $p_1=p_0+h_1$ şi $p_2=p_0+h_2$, relaţia de mai sus devine:

$$\gamma = \frac{h_1}{h_1 - h_2}, \qquad \text{(III.21)}$$

sugerând simplitatea metodei de măsură prezentate.

(c) Generalitatea principiului întâi al termodinamicii

Însemnătatea şi generalitatea primului principiu al termodinamicii au fost excelent subliniate de profesorul Ştefan Procopiu (1890-1972): "O generalizare mai mare decât legile particulare care i-au dat naştere, o propoziţie care afirmă existenţa a ceva comun, găsindu-se în toate experienţele şi intrând implicit în toate legile, poartă numele de Principiu. Principiul este o relaţie generală care trebuie satisfăcută de orice lege ştiinţifică. Valoarea lui provine din aceea că derivă din mii de experienţe, din toate experienţele de până acum, nu lipseşte de la baza nici unei legi, e totdeauna subînţeles. Aceasta e baza lui empirică şi experimentală".

"În Fizică există principii mai particulare ca: principiul inerţiei din mecanică, principiul lui Pascal şi principiul lui Arhimede din hidrostatică, dar cele două principii ale Termodinamicei sunt mai generale, căci se întind la toată Fizica, de când s-a constatat că în toate fenomenele şi în toate transformările de energie apare şi căldura, şi de când s-a constatat că toate fenomenele reprezintă transformări de energie" (*Termodinamica*, 1948).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

4

Al doilea principiu al termodinamicii

4.1. Maşini termice. Principii de funcţionare

Pentru un sistem izolat, primul principiu al termodinamicii afirmă doar că energia sistemului rămâne aceeaşi, indiferent în ce stare se află, însă nu dă nici o indicaţie cu privire la posibilitatea sau imposibilitatea trecerii sistemului dintr-o stare în alta. Dacă într-un înveliş adiabatic se află două corpuri cu temperaturi diferite, în contact termic, primul principiu al termodinamicii afirmă egalitatea în valoare absolută a cantităţilor de căldură cedată de un corp şi primită de celălalt. După primul principiu al termodinamicii este la fel de posibilă trecerea căldurii de la corpul rece la cel cald, ca şi de la cel cald la cel rece.

Primul principiu al termodinamicii exprimă echivalenţa între lucrul mecanic şi căldură, dar nu face nici o precizare cu privire la sensul în care se efectuează transformarea în mod natural. După primul principiu, este posibilă atât transformarea integrală a căldurii în lucru mecanic, cât şi invers, a lucrului mecanic în căldură. Experimental se constată însă că numai lucrul mecanic se transformă integral în căldură. Transformarea căldurii în lucru mecanic se face doar parţial. Prin frecare, mişcarea ordonată, lucrul mecanic, se transformă în mişcare dezordonată, în căldură, dar procesul invers nu are loc în mod natural, ci numai cu ajutorul maşinilor termice.

Prin generalitatea lui, primul principiu al termodinamicii guvernează toate transformările de energie dintr-o formă în alta. Aplicând legile termodinamicii în studiul echilibrului şi evoluţiei proceselor chimice, s-a constituit *termodinamica chimică*, iar prin studierea problemelor legate de îmbunătăţirea randamentului motoarelor termice, s-a dezvoltat *termodinamica tehnică*. De fapt, motorul cu vapori a apărut înainte de a se cunoaşte principiile termodinamicii, iar încercările de a-l perfecţiona au stimulat dezvoltarea acesteia. Unele idei privind construirea unor maşini cu vapori sunt semnalate încă în secolul al XVII-lea, iar la sfârşitul secolului al XVIII-lea, James Watt construieşte o maşină cu vapori perfecţionată.

BCU CLUJ / BABEŞ-BOLYAI UNIVERSITY LIBRARY

4.1.1. Maşina cu vapori

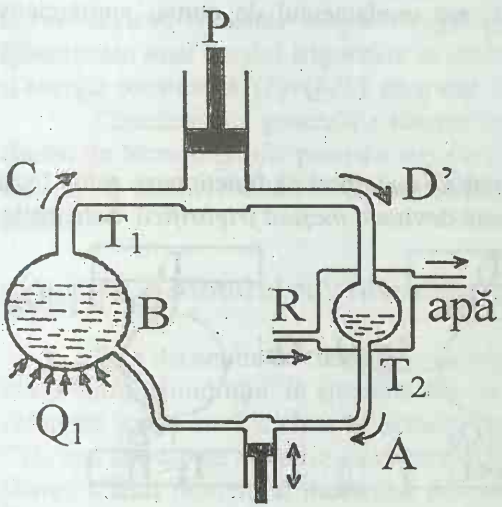


Fig. 4.1

Substanța de lucru este apa, care se transformă în vapori şi apoi din nou în faza lichidă, ciclul fiind închis. În căldarea B (fig. 4.1), apa este transformată în vapori la temperatura T_1, primind cantitatea de căldură Q_1, proces reprezentat prin tranziția B-C pe diagrama din figura 4.2. În cilindru, vaporii se destind practic adiabatic, punând în mişcare pistonul. Răcirea, prin destindere (tranziția C-D') şi prin contactul cu condensorul R, transformă vaporii în apă la temperatura $T_2<T_1$ (tranziția D'-A). Ciclul se închide cu ajutorul unei pompe care duce apa din nou în căldarea B (transformarea A-B). Punctat s-a trasat curba de saturație a vaporilor de apă.

Procesul ciclic la care este supusă apa este prezentat în figura 4.2, într-o formă idealizată propusă de Rankine. Ciclul ABCD'A ca şi ciclul tehnic ABCDEA, mai apropiat de funcționarea reală a maşinilor cu vapori, sunt ireversibile şi substanța de lucru nu se păstrează aceeaşi, vaporii fiind evacuați după efectuarea lucrului mecanic.

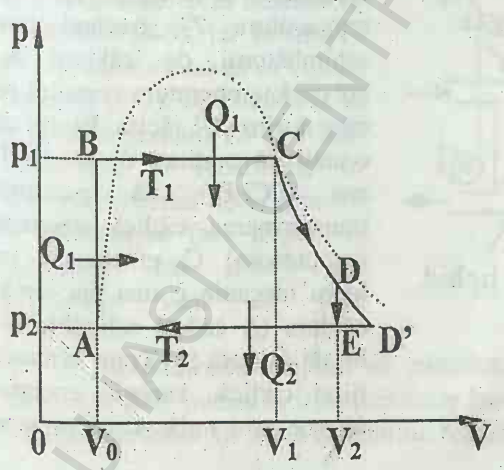


Fig. 4.2

Presupunând că vaporii se comportă ca un gaz ideal, se poate calcula uşor randamentul ciclului tehnic prin calculul lucrului mecanic efectuat pe ramurile BC, CD şi EA.

Evident, nu toată cantitatea de căldură primită se transformă în lucru mecanic. Randamentul maşinii, conform definiției, este $\eta=L/Q_1$, dar având în vedere şi căldura cedată Q_2, rezultă $L=|Q_1|-|Q_2|$ (conform principiului I) şi randamentul capătă expresia $\eta=(|Q_1|-|Q_2|)/|Q_1|$. Valoarea randamentului obținut în

acest fel este ceva mai mare decât cea reală, deoarece nu s-au luat în considerare fenomenele secundare. O maşină cu vapori, cu toate îmbunătăţirile aduse, dar luând în considerare şi pierderile de căldură, are randamentul de numai aproximativ 18%.

4.1.2. Maşina frigorifică

În principiu, dacă facem ca o maşină cu vapori să funcţioneze astfel încât ciclul să fie parcurs în sens invers, aceasta devine o *maşină frigorifică*. Schematic, cele două sensuri de funcţionare pot fi reprezentate ca în fig. 4.3. Ca substanţă de lucru se utilizează un gaz uşor compresibil ca amoniacul, clorura de metil sau anhidrida sulfuroasă.

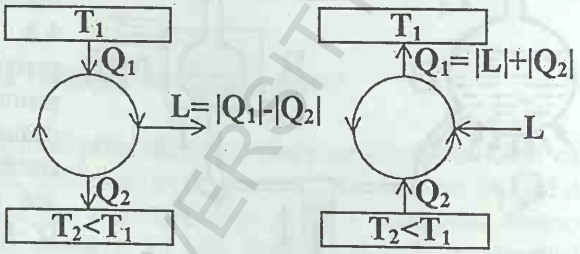


Fig. 4.3

În timpul comprimării, temperatura gazului creşte şi de aceea, pentru a-l aduce la temperatura camerei T_1, este trecut prin schimbătorul de căldură S_1 (fig. 4.4). Presiunea fiind relativ înaltă şi temperatura joasă, gazul condensează, devenind în întregime lichid. Trecând prin supapa de destindere SD, lichidul se evaporă, temperatura lui scăzând repede la T_2. Amestecul de lichid şi vapori, la temperatura T_2, trecând prin schimbătorul de căldură S_2, coboară temperatura corpului pe care dorim să-l răcim. Pentru ca o anumită cantitate de gaz (NH_3 sau CCl_2F_2) să parcurgă transformarea ciclică descrisă, compresorul C efectuează un lucru mecanic L mai mic decât căldura Q_1 cedată schimbătorului de căldură S_1. Transformarea fiind ciclică, variaţia energiei interne este nulă şi, ca urmare,

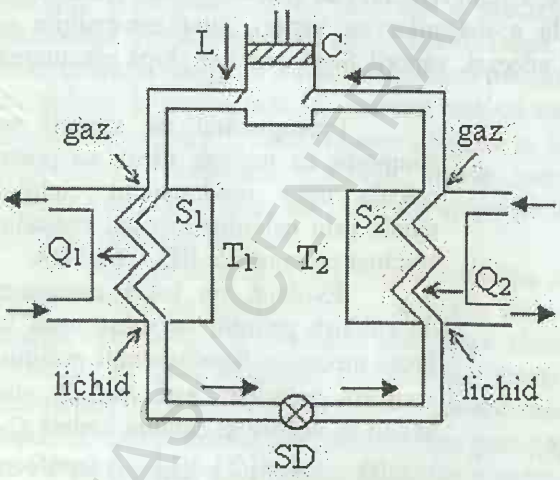


Fig. 4.4

se poate scrie:

$|Q_1| = |L| + |Q_2|$ sau $|L| = |Q_1| - |Q_2|$.

Deci sursei calde i se cedează o cantitate de căldură egală cu suma dintre lucrul mecanic transmis maşinii frigorifice şi căldura luată de la izvorul rece. *Eficacitatea* unei maşini frigorifice se defineşte prin raportul dintre efectul produs şi energia consumată, ($E_f = Q_2/L$), care este supraunitar (între 2 şi 6).

Caracteristica generală a tuturor maşinilor frigorifice este necesitatea de a cheltui un lucru mecanic pentru a trece o cantitate de căldură de la un corp rece la unul cald, lucrul cheltuit transformându-se în căldură, la temperatura cea mai înaltă.

4.1.3. Motorul cu ardere internă

Spre deosebire de maşina cu vapori, în care arderea combustibilului are loc în exteriorul cilindrului, în alte motoare (cu explozie şi Diesel) arderea amestecului carburant gazos are loc chiar în cilindrul cu piston care efectuează lucrul mecanic. Cele mai cunoscute *motoare cu ardere internă* sunt *motorul cu explozie* şi *motorul Diesel*. Ciclul teoretic al motorului cu explozie în patru timpi este reprezentat în figura 4.5 (ciclul Beau de Rochas sau ciclul Otto). În timpul I are loc aspiraţia (1-2), în timpul II compresia adiabatică (2-3) şi arderea foarte rapidă (motor cu explozie) la volum constant (3-4), în timpul III gazele execută lucrul mecanic prin destindere adiabatică (4-5), iar în timpul IV are loc evacuarea la volum constant (5-2), continuată şi la presiune constantă (2-1). Acest ciclu este o idealizare, în realitate trecerea de la izocoră la adiabată se face treptat (o racordare mai lentă), iar adiabatele sunt de fapt politrope.

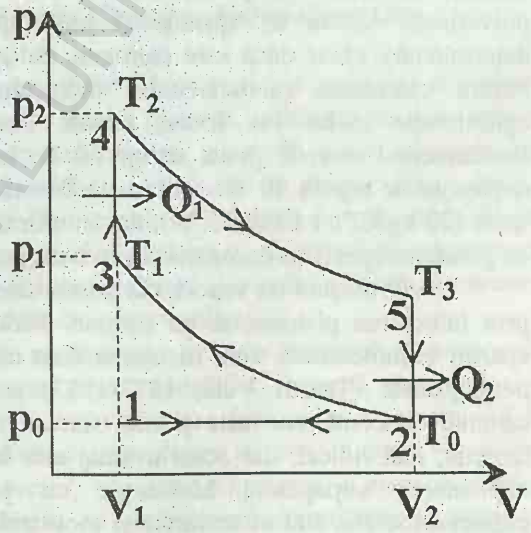


Fig. 4.5

Randamentul ciclului se calculează uşor, presupunând că schimbul de căldură se face numai în transformările izocore. Presupunând că substanţa de lucru este un gaz ideal, în urma calculului, rezultă:

BCU "AUREL VLAICU" UNIVERSITY LIBRARY

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{1-\gamma},$$

în care $V_2/V_1=\varepsilon$ se numeşte *raport de compresie*; acesta poate fi crescut (şi odată cu el, randamentul) până la valoarea 9-10, dacă în benzină se introduce etilură de plumb pentru a împiedica aprinderea fără scânteie. O altă cale de creştere a randamentului constă în mărirea turaţiei, deci scurtarea timpului în care se pierde căldură prin pereţii cilindrilor. Un motor cu explozie având randamentul termodinamic 30 % şi un randament mecanic de 85 % poate atinge un randament total de 25 %. Randamentul termodinamic este mai mic decât cel teoretic (al ciclului Carnot (§ 4.2.3) între aceleaşi temperaturi), din cauza arderilor incomplete, a pierderilor de căldură, a caracterului ireversibil al transformărilor, ca şi a existenţei frecărilor între piesele în mişcare.

Funcţionarea motorului Diesel nu se deosebeşte prea mult de funcţionarea motorului cu explozie în patru timpi. Diferenţa constă în utilizarea unui raport de compresie foarte ridicat (V_2/V_1=16-20), ceea ce permite utilizarea unui combustibil "greu" şi mai ieftin, motorina, în locul benzinei. Aprinderea se face prin încălzirea aerului, în urma compresiei adiabatice, în care se injectează combustibilul pulverizat. Acesta se aprinde şi arde aproape complet (cu o viteză bine determinată), chiar dacă este eterogen, datorită presiunii şi temperaturii ridicate. Pentru calcularea randamentului motorului Diesel, putem utiliza în primă aproximaţie ciclul lui Joule, format din două adiabate şi două izobare. Randamentul teoretic poate atinge 60 %, însă randamentul global industrial nu depăşeşte de regulă 40 %. Motoarele Diesel de mare putere au greutate specifică mare (20 kg/CP; 1 CP=375 W), dar în ultimii ani s-au construit şi motoare Diesel cu greutatea specifică comparabilă cu a motoarelor cu explozie (0,6-1,0 kg/CP).

Atât maşina cu vapori, cât şi motoarele cu combustie au fost perfecţionate prin înlocuirea pistoanelor cu turbine. Fără a intra în detalii constructive care aparţin termotehnicii, vom menţiona doar că randamentul unei turbine cu vapori perfecţionate (Traian Vuia, 1872-1953) poate ajunge la 30 %. Randamentul turbinei cu combustie este şi mai ridicat, iar cel al turbinei cu explozie ar fi, teoretic, mai ridicat, dar acest avantaj este în mare parte anulat de construcţia şi exploatarea supapelor. Motoarele cu jet de gaze ca turboreactoarele, pulsoreactoarele, statoreactoarele şi motoarele rachetă sunt utilizate în aviaţie sau zboruri cosmice, randamentul lor putând ajunge la 60 %.

4.2. Diferite formulări ale principiului al doilea al termodinamicii

Lucrarea lui Sadi Carnot (1796-1832), "Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance", publicată

în anul 1824 (o broşură de 118 pagini), nu a fost cunoscută în lumea ştiinţifică decât după ce Clausius o descoperă în anul 1850 şi transpune în termeni energetici formulările lui Carnot. Cu această ocazie, şi mai târziu, au fost formulate diferite enunţuri ale principiului al doilea al termodinamicii.

4.2.1. Enunţul lui Carnot

Prin analogie cu maşinile care produc lucru mecanic utilizând căderile de apă, Carnot precizează condiţiile de funcţionare a maşinilor termice. El afirmă că: fără o diferenţă de temperatură, căldura nu poate fi transformată în lucru mecanic. Cu alte cuvinte, un motor termic nu poate funcţiona decât cu cel puţin două surse de căldură, substanţa de lucru primind căldură de la sursa caldă şi cedând căldură sursei reci. Prin sursă sau rezervor de căldură se înţelege un corp care poate ceda căldură, dar nu poate efectua singur lucru mecanic. Privind procesul invers (analog ridicării apei la o anumită diferenţă de nivel), Carnot precizează că pentru a crea o diferenţă de temperatură, prin intermediul unui proces ciclic, trebuie să se efectueze lucru mecanic.

4.2.2. Formulările lui Kelvin şi Clausius. Echivalenţa lor

Maşinile termice descrise în paragraful 4.1, ca şi aceea la care ne-am referit în formularea dată de Carnot, se numesc maşini *biterme*, substanţa de lucru suferă o transformare bitermă, întrucât schimbă căldură cu două surse (izvoare) de căldură. Dacă schimbul de căldură se face numai cu un singur izvor, atunci transformarea se numeşte *monotermă*. De exemplu, o cantitate de apă este încălzită prin frecare, iar apoi cedează căldură mediului exterior, revenind la temperatura iniţială. Ciclul este închis, apa a primit lucru mecanic şi a cedat căldură. Asemenea transformări sunt uşor de realizat şi chiar sunt inevitabile.

În schimb, procesele ciclice monoterme, în care sistemul să primească căldură şi să efectueze lucru mecanic, sunt imposibile. Această observaţie l-a condus pe W. Thomson (Lord Kelvin) la următoarea formulare a principiului al doilea al termodinamicii: *este imposibil să se realizeze un proces ciclic monoterm cu producere de lucru mecanic (exterior)* sau altfel exprimat, *o maşină termică monotermă este irealizabilă*. De exemplu, nu se poate pune în mişcare un vapor cu ajutorul unui motor care să ia apa caldă din ocean şi să o restituie mai rece. Introducând noţiunea de *perpetuum mobile de speţa a doua*, înţelegând prin aceasta o maşină termică monotermă, Ostwald enunţă principiul al doilea al termodinamicii prin altă negaţie: *mişcarea perpetuă de speţa a doua este imposibilă*.

Planck a dat o formulare identică în conținut cu a lui Kelvin: *nu este posibilă construcția unei mașini cu acțiune periodică (ciclică), al cărei singur rezultat să fie ridicarea unei greutăți pe seama răcirii unui rezervor de căldură.*

O formulare echivalentă cu cea dată de Kelvin, deși pare diferită, este aceea a lui Clausius: *nu este posibil un proces al cărui singur rezultat să fie trecerea căldurii de la un corp mai rece la unul mai cald.* Evident că putem realiza trecerea căldurii de la un corp dat la unul mai cald utilizând mașini frigorifice, dar aceasta înseamnă că are loc și un alt proces, suplimentar, prin efectuarea unui lucru mecanic asupra substanței de lucru utilizate.

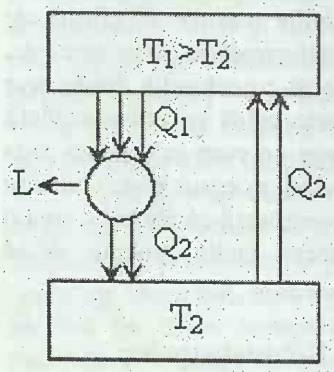


Fig. 4.6

Echivalența celor două formulări, a lui Kelvin și a lui Clausius, rezultă din faptul că infirmarea uneia atrage după sine și infirmarea celeilalte. Într-adevăr, să presupunem că ar fi posibilă trecerea căldurii de la un corp dat la unul mai cald, contrar formulării lui Clausius. În acest caz (fig. 4.6) cantitatea de căldură Q_2, transmisă sursei reci prin funcționarea unui motor termic, se poate întoarce la sursa caldă cu temperatura $T_1>T_2$. Deci motorul termic primește căldura Q_1 de la sursa caldă și furnizează lucrul mecanic $L=|Q_1|-|Q_2|$, utilizând un singur izvor de căldură și fără a produce alte modificări în mediul exterior. Ar însemna că am realizat o mașină termică monotermă, ceea ce interzice formularea lui Kelvin. În concluzie, infirmând formularea lui Clausius, se infirmă și formularea lui Kelvin, ceea ce dovedește echivalența celor două formulări.

Pe lângă aceste formulări primare, principiul al doilea al termodinamicii se enunță mai riguros cu ajutorul noțiunii de *entropie*.

4.2.3. Teorema lui Carnot

O importanță deosebită în formularea principiului al doilea al termodinamicii a avut-o noțiunea de motor termic reversibil, ca și ciclul reversibil introdus de Carnot, deși acestea sunt numai idealizări, cazuri limită, nerealizabile în practică. Pentru ca un motor termic să funcționeze reversibil, trebuie să satisfacă atât condiția de reversibilitate termică, precum și condițiile de reversibilitate mecanică. Condițiile de reversibilitate

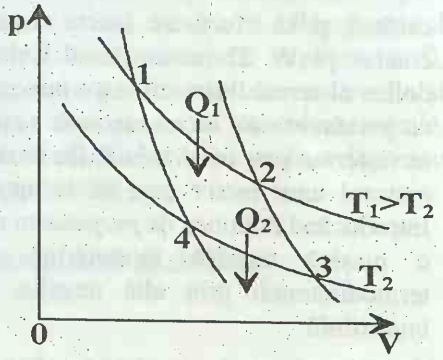


Fig. 4.7

termică sunt îndeplinite de ciclul biterm reversibil, propus de Carnot, format din două transformări izoterme reversibile şi două transformări adiabatice reversibile. Ciclul Carnot (fig. 4.7) poate fi parcurs atât într-un sens, cât şi în celălalt. În sensul motor (12341), el corespunde unui motor termic, iar în sensul receptor (14321), corespunde unei maşini frigorifice. Toate mărimile care intervin în ciclul motor sunt egale în valoare absolută cu cele ce intervin în ciclul receptor, fiind vorba de unul şi acelaşi ciclu Carnot corespunzător unei maşini termice ideale, reversibile. Lucrul mecanic efectuat de substanţa de lucru, care se transformă parcurgând acest ciclu, este

$$L = Q_1 - Q_2 = L_{12} + L_{23} + L_{34} + L_{41}. \qquad (4.1)$$

Presupunând că substanţa de lucru este *gazul ideal*, randamentul ciclului Carnot se calculează uşor, obţinându-se expresia:

$$\eta = \frac{L}{Q_1} = \frac{|Q_1| - |Q_2|}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \qquad (4.2)$$

Utilizând noţiunea de maşină termică reversibilă, Carnot a formulat următoarea teoremă: *toate motoarele termice reversibile care funcţionează între două izvoare de căldură cu temperaturi date au acelaşi randament, indiferent de natura substanţei de lucru.* A doua parte a teoremei se enunţă astfel: *nici un motor termic ireversibil care funcţionează între două temperaturi date nu poate avea un randament mai mare decât randamentul unui motor reversibil (Carnot) care funcţionează între aceleaşi temperaturi.* (Pentru demonstraţie, vezi Supliment IV (a).)

4.2.4. Temperatura termodinamică

Teorema lui Carnot spune că randamentul unei maşini termice care lucrează după un ciclu reversibil este maxim şi depinde numai de temperaturile t_1 şi t_2, ale izvorului cald şi, respectiv, rece. Această afirmaţie este adevărată, indiferent ce scară alegem pentru măsurarea temperaturii şi indiferent ce substanţă de lucru utilizăm, demonstraţia bazându-se numai pe principiul al doilea al termodinamicii. Mai mult chiar, aşa cum a arătat Kelvin încă în 1848, teorema lui Carnot poate fi utilizată pentru definirea unei scări raţionale de temperaturi, care să nu depindă nici de substanţa termometrică şi nici de modul cum este construit

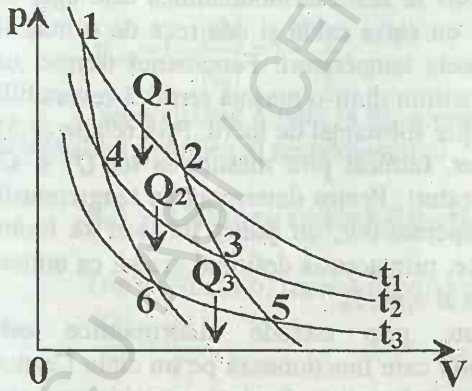


Fig. 4.8

termometrul.

Teorema lui Carnot, exprimată prin relația

$$\frac{Q_1}{Q_2} = f(t_1, t_2), \qquad (4.3)$$

afirmă că randamentul unui ciclu Carnot depinde numai de temperaturile izotermelor pe care se desfăşoară. Forma funcției $f(t_1, t_2)$ nu este precizată. Putem afla ceva mai mult despre această funcție dacă vom considera un ciclu Carnot mărginit de izotermele cu temperaturile t_1 şi t_2, variabile în raport cu temperatura t_3 fixă, luată ca parametru arbitrar (fig. 4.8). Scriind relația (4.3) pentru ciclurile 1234, 4356, şi 1256, rezultă:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = f(t_1, t_2); \quad \frac{Q_2}{Q_3} = f(t_2, t_3); \quad \frac{Q_1}{Q_3} = f(t_1, t_3)$$

şi, în final:

$$f(t_1, t_2) = \frac{Q_1}{Q_2} = \frac{f(t_1, t_3)}{f(t_2, t_3)}.$$

Ultima relație este valabilă pentru orice valoare a parametrului t_3, căci dacă membrul stâng nu depinde de t_3, atunci nici membrul drept nu trebuie să depindă de acest parametru. Ca urmare, putem scrie:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{f(t_1)}{f(t_2)}. \qquad (4.4)$$

Scara de temperaturi definită în acest mod depinde numai de forma funcției $f(t)$, pe care Kelvin a ales-o drept *temperatură termodinamică absolută*: $\theta_1 = f(t_1)$ şi $\theta_2 = f(t_2)$. Cu aceasta, relația (4.4) devine:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{\theta_1}{\theta_2}. \qquad (4.5)$$

Aşadar, raportul a două temperaturi în scara termodinamică este egal cu raportul cantităților de căldură schimbate cu sursa caldă şi cea rece de o maşină termică reversibilă care lucrează între acele temperaturi. Fenomenul termic, un ciclu biterm reversibil, şi termometrul constituit dintr-o maşină termică reversibilă nu fac să intervină în nici un fel proprietățile substanței de lucru. Prin relația (4.5), temperatura nu este încă definită complet, întrucât prin măsurarea lui Q_1 şi Q_2 putem afla numai raportul a două temperaturi. Pentru determinarea temperaturii, trebuie să alegem un reper în scara temperaturilor, un punct fix, sau să fixăm valoarea intervalului între două puncte fixe, prin aceasta definind gradul ca unitate de măsură. Ca reper se alege punctul triplu al apei, T_{tr}.

Măsurarea temperaturii absolute prin metode calorimetrice este irealizabilă, ca şi maşina termică reversibilă care funcționează pe un ciclu Carnot, un ciclu ideal. Însă observăm că scara termodinamică absolută coincide cu scara

gazului ideal, fapt confirmat de coincidența expresiei randamentului ciclului Carnot, rezultate pe baza relației (4.5) (care exprimă de fapt teorema lui Carnot), cu expresia dedusă prin utilizarea legilor gazului ideal. Așadar, *temperatura termodinamică absolută este identică cu temperatura definită pe baza legilor gazului ideal*. Punctul fix sau reperul ales este același, temperatura punctului triplu al apei, T_{tr}=273,16 K (A 10-a Conferință Generală de Măsuri și Greutăți din 1954). Alegerea este determinată de faptul că temperatura punctului triplu se poate măsura cu precizie mai mare decât temperatura de topire a gheții ($\delta T_{top}\approx 0.01$ °C, $\delta T_{tr}\approx 0{,}0001$ °C). Scara termodinamică absolută, fiind identică cu scara absolută a gazului ideal, devine realizabilă în măsura în care aceasta din urmă este realizabilă. Scara de temperaturi stabilită cu ajutorul termometrului cu heliu (în loc de gaz ideal!) se abate de la scara absolută cu 0,05 K pentru T<100 K și cu mai puțin de 0,01 K pentru T>100 K.

4.3. Entropia

Formulările menționate ale principiului al doilea al termodinamicii nu cuprind relații cantitative, ci numai afirmații de interdicție pentru anumite procese. Singura relație care decurge din teorema lui Carnot se referă la egalitatea rapoartelor temperaturilor surselor de căldură și cantităților de căldură schimbate cu acele surse de o mașină bitermă reversibilă. Notând cu T_1 și T_2 cele două temperaturi, relația (4.5) devine:

$$\frac{T_1}{T_2}=\frac{|Q_1|}{|Q_2|}. \qquad (4.6)$$

Relația de mai sus este echivalentă cu afirmația că randamentul ciclului Carnot depinde numai de temperaturile izvoarelor de căldură, întrucât se poate scrie:

$$\eta_{rev}=1-\frac{|Q_2|}{|Q_1|}=1-\frac{T_2}{T_1}. \qquad (4.7)$$

Generalizând relația (4.6), aceeași cu (4.2), vom ajunge la un alt enunț al principiului al doilea al termodinamicii.

4.3.1. Căldura redusă-funcție de stare. Entropia

Din relația (4.6) rezultă imediat egalitatea *căldurilor reduse*

$$\frac{|Q_1|}{T_1}=\frac{|Q_2|}{T_2}, \qquad (4.8)$$

adică a căldurilor schimbate cu sursele de căldură raportate la temperaturile acestora. Pentru un ciclu Carnot se vede uşor că, indiferent de drum, 1-2-3 sau 1-4-3 (fig. 4.7.), căldura redusă schimbată de sistem la trecerea din starea 1 în starea 3 este aceeaşi. Ca urmare, *căldura redusă este o funcţie de stare*, nu o funcţie de proces.

Relaţia (4.8) se poate scrie ca o sumă algebrică, dacă se consideră pozitivă căldura primită de sistem şi negativă căldura cedată de sistem. Astfel, obţinem *egalitatea lui Clausius* pentru un proces biterm reversibil:

$$\frac{Q_1}{T_1}+\frac{Q_2}{T_2}=0. \qquad (4.9)$$

În cazul unui proces politerm, în care sistemul schimbă căldură cu n surse, aria ciclului poate fi împărţită în cicluri Carnot mărginite de n izoterme şi n adiabate (fig. 4.9). Dacă aceste cicluri sunt suficient de mici, pot acoperi cu suficientă precizie suprafaţa ciclului politerm. Sistemul se destinde pe izotermele T_1, T_2,... T_n, primind cantităţile de căldură ΔQ_1, ΔQ_2, ...ΔQ_n, şi se comprimă pe izotermele T'_1, T'_2, ...T'_n, cedând cantităţile de căldură $\Delta Q'_1$, $\Delta Q'_2$, ...$\Delta Q'_n$. Pentru fiecare ciclu Carnot putem scrie:

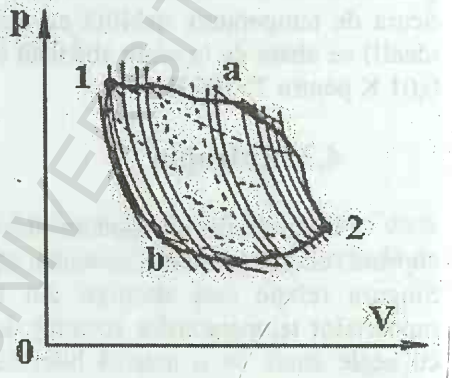


Fig. 4.9

$$\frac{|\Delta Q_1|}{T_1}=\frac{|\Delta Q'_1|}{T'_1};\quad \frac{|\Delta Q_2|}{T_2}=\frac{|\Delta Q'_2|}{T'_2};\ \text{etc.} \qquad (4.10)$$

Observăm că scriind aceste egalităţi pentru toate ciclurile Carnot şi însumându-le, o parte din termeni se vor reduce reciproc, deoarece pe toate laturile (izotermele) comune a două cicluri căldura cedată de un ciclu este egală cu cea primită de celălalt. Ca urmare, vor rămâne numai termenii necompensaţi reprezentând căldurile reduse de pe izotermele ce mărginesc ciclul corespunzător procesului politerm. Cu convenţia de semn amintită, rezultatul însumării se poate scrie astfel

$$\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\Delta Q_i}{T_i}\right)_{rev}=0, \qquad (4.11)$$

ceea ce reprezintă *egalitatea lui Clausius* pentru un ciclu politerm reversibil. Pentru un număr foarte mare de surse (termostate), suma se transformă în integrală pe un contur închis şi egalitatea lui Clausius capătă forma

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\oint\left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{rev}=0. \qquad (4.12)$$

După cum am mai menționat, dacă integrala unei funcții de-a lungul unui drum închis este zero, acea funcție nu depinde de drum și este o funcție de stare. Funcția de stare ce intervine în relația (4.12) a fost numită *entropie* (de la cuvântul grecesc "en-tropein", care înseamnă a transforma) și s-a notat cu litera *S*. Ca urmare, vom scrie:

$$dS=\left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{rev} \text{ și } \oint dS=0. \qquad (4.13)$$

În conformitate cu definiția de mai sus, unitatea de măsură a entropiei în SI este J/kg. Relațiile (4.13) introduc entropia ca o funcție de stare a sistemului, dar ea este determinată numai până la o constantă arbitrară, ca și în cazul energiei interne. Diferența între entropiile corespunzătoare la două stări de echilibru, 1 și 2, este egală cu căldura redusă pe care trebuie să o schimbe sistemul cu mediul exterior pentru a trece din starea 1 în starea 2 prin orice proces reversibil. Aceasta ne permite să calculăm variația entropiei în procesele reversibile:

$$S_2-S_1=\int_1^2\left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{rev}. \qquad (4.14)$$

4.3.2. Procese ireversibile. Inegalitatea lui Clausius

Teorema lui Carnot afirmă că randamentul unei mașini termice ireversibile este mai mic decât randamentul unei mașini termice reversibile care funcționează între aceleași surse de căldură. Aceasta se poate scrie sub forma

$$\frac{|Q_1|-|Q_2|}{Q_1}<\frac{T_1-T_2}{T_1}, \qquad (4.15)$$

de unde se ajunge imediat la relația

$$\frac{|Q_1|}{T_1}-\frac{|Q_2|}{T_2}<0, \qquad (4.16)$$

care se poate scrie și în forma:

$$\frac{Q_1}{T_1}+\frac{Q_2}{T_2}<0, \qquad (4.17)$$

ceea ce constituie *inegalitatea lui Clausius* pentru un proces biterm. Ea poate fi generalizată și pentru un proces politerm, urmând același raționament ca în cazul generalizării egalității lui Clausius (rel. 4.11). Ca urmare, pentru un sistem care schimbă căldură cu *n* surse, vom obține relația:

$$\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\Delta Q_i}{T_i}\right)_{irev} < 0. \qquad (4.18)$$

Pentru un număr foarte mare de surse cu temperaturi foarte apropiate, trecând la limită, suma de mai sus se transformă în integrală pe un contur închis:

$$\oint\left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{irev} < 0. \qquad (4.19)$$

Aceasta este *inegalitatea lui Clausius* pentru un proces politerm. Temperaturile care intervin în inegalitatea lui Clausius sunt temperaturile surselor cu care sistemul schimbă căldură. Ele coincid cu temperatura sistemului numai în cazul proceselor reversibile.

4.3.3. Legea creşterii entropiei. Expresia generală a principiului al doilea al termodinamicii

Raționamentele expuse în paragrafele anterioare, pe baza cărora am introdus noua funcție de stare numită entropie, s-au referit numai la procese reversibile, ciclice sau deschise. Entropia, depinzând numai de stările finală şi inițială ale sistemului, este definită prin relațiile (4.13) numai pentru procese reversibile. Pe de altă parte, inegalitatea lui Clausius (4.19) se referă la procesele ireversibile.

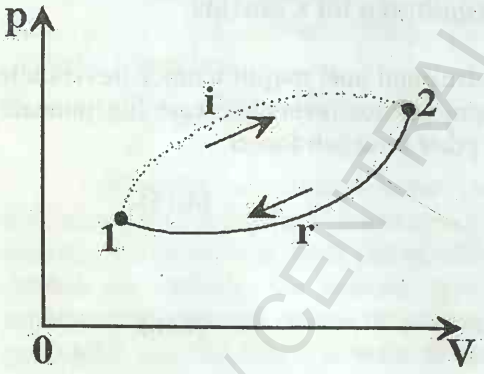


Fig. 4.10

Pentru a vedea ce se întâmplă cu entropia unui sistem care suferă o transformare ireversibilă, să presupunem că sistemul trece din starea 1 în starea 2 printr-un proces ireversibil, 1-i-2 (fig. 4.10). Revenirea în starea 1 se face printr-un proces reversibil pe drumul 2-r-1. Transformarea ciclică 1-i-2-r-1 este o transformare ireversibilă. Pentru o transformare ciclică reversibilă sau ireversibilă, inegalitatea lui Clausius (4.19), combinată cu egalitatea (4.12), se scrie sub forma generală:

$$\oint\frac{\delta Q}{T} \le 0,$$

semnul egal corespunzând proceselor reversibile.

În cazul procesului ciclic descris mai sus, integrala pe curba închisă poate fi descompusă în două integrale, evidențiind cele două porțiuni de drum, reversibil şi ireversibil:

$$\int_2^1 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{rev} + \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{irev} \leq 0. \qquad (4.20)$$

Integrala pe drumul reversibil poate fi înlocuită cu variația entropiei, conform relației (4.14):

$$\int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{irev} + S_1 - S_2 \leq 0 \text{ sau } S_2 - S_1 = \Delta S \geq \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{irev}. \qquad (4.21)$$

Relația (4.21) exprimă faptul că variația entropiei, la trecerea unui sistem dintr-o stare de echilibru în alta, nu poate fi mai mică decât suma căldurilor reduse schimbate de sistem cu mediul exterior. Pentru un sistem izolat adiabatic, întrucât avem $\delta Q=0$, rezultă:

$$S_2 - S_1 = \Delta S \geq 0 \text{ sau } S_2 \geq S_1. \qquad (4.22)$$

Relația de mai sus exprimă *legea creşterii entropiei* în sistemele izolate adiabatic, indicând sensul de evoluție a proceselor. Pe baza acestei relații, putem enunța principiul al doilea al termodinamicii, astfel: *în sisteme izolate adiabatic, entropia creşte în procesele ireversibile şi rămâne constantă în procesele reversibile.* Orice proces care are loc într-un sistem izolat adiabatic se desfăşoară în sensul în care entropia crește. Entropia atinge o valoare maximă când sistemul ajunge în stare de echilibru termodinamic.

Într-un sistem deschis, care schimbă căldură şi lucru mecanic cu mediul exterior, procesele se desfăşoară tot în sensul creşterii entropiei, dar în acest caz trebuie să luăm în considerare entropia sistemului şi a mediului exterior împreună.

Expresia matematică a principiului al doilea, sau *principiul entropiei*, se poate scrie sub formă integrală

$$\oint \left(\frac{\delta Q}{T}\right) \leq 0; \quad \oint dS = 0, \qquad (4.23)$$

sau sub formă diferențială:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}. \qquad (4.24)$$

Combinând ultima relație cu expresia principiului întâi, se obține *ecuația fundamentală a termodinamicii*:

$$TdS \geq dU + \delta L. \qquad (4.25)$$

Principiul al doilea al termodinamicii are un caracter foarte general, dar el nu poate fi extins dincolo de limitele experienței care l-a generat. Clausius a încercat să-l aplice întregului Univers şi a ajuns la concluzia inevitabilității morții termice a Universului (uniformizarea temperaturii în Univers). Greşeala constă în utilizarea unor noțiuni ca "sistem izolat" sau "sistem în echilibru", care sunt esențiale în enunțarea legii creşterii entropiei, însă nu au sens în cazul Universului.

BCU "LUCIAN BLAGA" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Supliment IV

(a) Demonstrarea teoremei lui Carnot

În demonstrarea acestei teoreme vom apela la enunțurile principiului al doilea. Să considerăm două maşini termice reversibile pe care să le notăm cu A şi B (fig. IV.1). Parcurgând n cicluri, maşina A primeşte căldura nQ_1 şi cedează căldura nQ_2. Dacă funcționează în sens invers, ca maşină frigorifică, va ceda căldura nQ_1 şi va primi căldura nQ_2. Referindu-ne la maşina B, aceasta după m cicluri primeşte căldura mQ'_1 şi cedează căldura mQ'_2, iar în funcționarea inversă va ceda căldura mQ'_1 şi va primi căldura mQ'_2. Reunind cele două maşini termice, ele vor primi de la sursa caldă cantitatea de căldură $(nQ_1+mQ'_1)$ şi vor ceda căldura $(nQ_2+mQ'_2)$. Dacă facem ca maşina B să funcționeze invers, ca maşină frigorifică, atunci de la sursa caldă se va primi căldura $(nQ_1-mQ'_1)$ şi sursei reci i se va ceda căldura $(-nQ_2+mQ'_2)$. Potrivind lucrul mecanic dat maşinii frigorifice astfel încât să avem

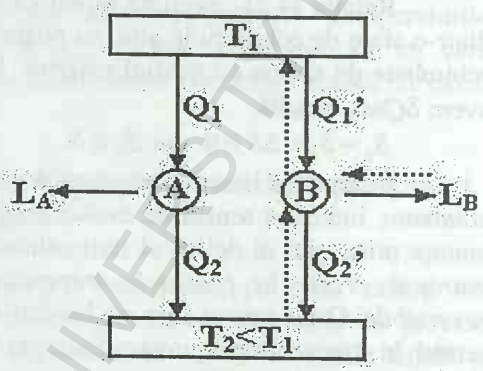


Fig. IV.1

$$-nQ_2 + mQ'_2 = 0, \qquad \text{(IV.1)}$$

ansamblul celor două maşini devine o maşină monotermă, care, conform principiului al doilea (formularea Kelvin), nu poate produce lucru mecanic: $L_A+L_B=0$ sau

$$(nQ_1 - mQ'_1) - (-nQ_2 + mQ'_2) = 0. \qquad \text{(IV.2)}$$

Având în vedere relația (4.26), rezultă $nQ_1-mQ'_1=0$ sau

$$\frac{n}{m} = \frac{Q'_1}{Q_1} \qquad \text{(IV.3)}$$

şi din relația (IV.1) obținem acelaşi raport:

$$\frac{n}{m} = \frac{Q'_2}{Q_2}, \qquad \text{(IV.4)}$$

de unde rezultă egalitatea

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{Q'_1}{Q'_2}. \qquad \text{(IV.5)}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În concluzie, cele două sisteme (cele două maşini A şi B) fiind arbitrar alese, rezultă că raportul căldurilor schimbate de sistem cu cele două termostate este acelaşi, indiferent de natura sistemului, depinzând numai de temperaturile celor două izvoare:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = f(t_1, t_2). \qquad \text{(IV.6)}$$

Funcţia $f(t_1,t_2)$ este o funcţie universală, aceeaşi pentru toate sistemele, depinzând numai de scara de temperaturi aleasă pentru a măsura pe t_1 şi t_2.

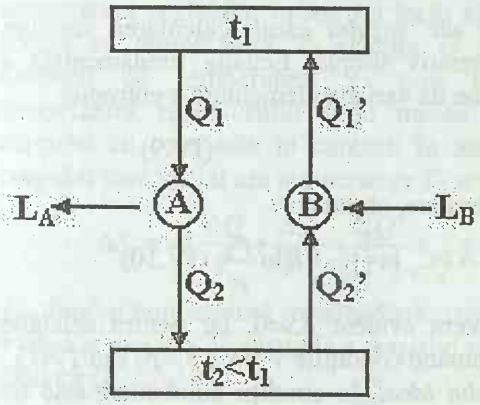


Fig. IV.2

A doua parte a teoremei se demonstrează utilizând acelaşi procedeu de reunire a două maşini termice, care funcţionează între aceleaşi temperaturi. Presupunând că maşina A (fig. IV.2), ireversibilă, are randamentul mai mare decât maşina B, reversibilă, rezultă $\eta_A > \eta_B$ sau $L_A/Q_1 > L_B/Q'_1$.

Potrivind lucrul mecanic furnizat maşinii reversibile, astfel încât să obţinem egalitatea $Q'_1 = Q_1$, rezultă că ansamblul celor două maşini formează o maşină monotermă, care efectuează lucrul mecanic $L_A - L_B > 0$, ceea ce contrazice principiul al doilea. Prin urmare, trebuie să avem $L_A = L_B$ şi $\eta_A = \eta_B$, conform teoremei lui Carnot.

(b) Exemple de calculare a variaţiei de entropie

Entropia este o mărime care nu poate fi măsurată direct. De aici decurge şi importanţa metodelor de calcul al variaţiei entropiei. În cazul proceselor reversibile, apelăm la legile care guvernează aceste procese. Determinarea variaţiei entropiei într-un proces ireversibil este o operaţie mai complicată. În unele cazuri simple, se poate determina variaţia entropiei imaginând un proces reversibil care duce sistemul din starea iniţială în aceeaşi stare finală ca şi procesul ireversibil. Entropia fiind o mărime de stare, variaţia ei va fi aceeaşi atât în procesul reversibil, cât şi în procesul ireversibil.

Schimbarea stării de agregare a unei substanţe are loc la temperatură constantă, dacă presiunea este constantă. Procesul este şi reversibil, dacă temperatura celor două faze, *a* şi *b* (de exemplu solidă şi lichidă), rămâne foarte apropiată de temperatura de transformare. În acest caz, variaţia de entropie este

$$\Delta S = S_b - S_a = \int_0^{Q_{ab}} \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{rev} = \frac{Q_{ab}}{T}. \qquad \text{(IV.7)}$$

Căldura latentă a transformării, Q_{ab}, se exprimă în funcție de căldura latentă specifică, λ_{ab}, şi de masa sistemului M, încât se poate scrie:

$$S_b - S_a = \frac{M\lambda_{ab}}{T}. \qquad \text{(IV.8)}$$

Observăm că entropia este o mărime extensivă, depinzând de masa sistemului.

Pentru *transformările reversibile ale gazului ideal*, calcularea variației entropiei este de asemenea o operație relativ simplă. Ecuația fundamentală a termodinamicii pentru procese reversibile ne dă variația elementară a entropiei

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{pdV}{T}, \qquad \text{(IV.9)}$$

iar în urma integrării şi utilizării ecuației de stare, obținem:

$$\Delta S = \nu C_V \ln\frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln\frac{V_2}{V_1} \text{ sau } \Delta S = \nu C_p \ln\frac{T_2}{T_1} - \nu R \ln\frac{p_2}{p_1}. \qquad \text{(IV.10)}$$

În cazul proceselor adiabatice avem evident ΔS=0, iar pentru celelalte procese relațiile (IV.10) se simplifică, impunând condițiile V_1=V_2, p_1=p_2 sau T_1=T_2.

Destinderea liberă în vid a gazului ideal, în condiții adiabatice, este un proces ireversibil. Pentru a calcula variația de entropie în acest proces, trebuie să găsim un proces reversibil prin care sistemul să ajungă în aceeaşi stare finală.

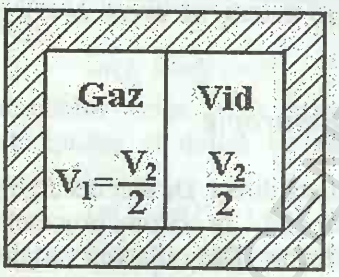


Fig. IV.3

Să ne referim la o masă de gaz închisă într-un vas de volum V_1=V_2/2, având posibilitatea să se destindă în vid până la volumul total V_2 (fig. IV.3). Sistemul fiind izolat adiabatic, nu schimbă căldură cu exteriorul, iar destinderea făcându-se în vid, gazul nu efectuează lucru mecanic. Deci variația energiei interne este nulă. Dar gazul este ideal, ceea ce înseamnă că temperatura lui nu se modifică. Prin urmare, starea inițială şi starea finală se află pe aceeaşi izotermă. Ca urmare, variația de entropie se va calcula ca şi în cazul unui proces izoterm reversibil, obținându-se expresia

$$S_2 - S_1 = \nu R \ln\frac{V_2}{V_1}. \qquad \text{(IV.11)}$$

După cum se vede, entropia creşte în acest proces adiabatic ireversibil, ilustrând astfel legea creşterii entropiei.

Să luăm în discuție *procesul de uniformizare a temperaturii* într-un sistem izolat adiabatic. Să considerăm două corpuri, unu la temperatura T_1, iar celălalt la temperatura $T_2<T_1$ (fig. IV.4). Punând cele două corpuri în contact într-o incintă adiabatică, ele vor ajunge la o temperatură finală T_f. Procesul este în mod evident ireversibil. Pentru calculul variației entropiei, trebuie să găsim un proces reversibil care să lege cele două stări, inițială și finală. Să ne imaginăm un rezervor de căldură cu temperatura reglabilă, în așa fel încât să putem primi de la corpul cu temperatura T_1 căldura Q și să o transmitem corpului cu temperatura T_2 prin procese reversibile, temperatura rezervorului fiind mereu egală cu aceea a corpului cu care este în contact. În acest proces, entropia corpului care inițial are temperatura T_1 scade cu

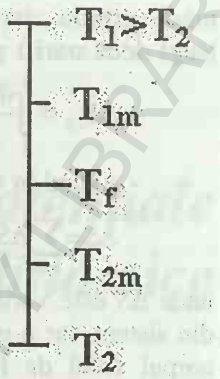


Fig. IV.4

$$\Delta S_1 = -\left(\frac{\Delta Q}{T_1} + \frac{\Delta Q'}{T'_1} + \frac{\Delta Q''}{T''_1} + \ldots + \frac{\Delta Q^i}{T_f}\right) = -\frac{Q}{T_{1m}}, \qquad \text{(IV.12)}$$

T_{1m} fiind o temperatură intermediară, cuprinsă între T_1 și T_f. În același mod putem evalua și variația de entropie a corpului mai rece, care primește aceeași cantitate de căldură Q:

$$\Delta S_2 = +\frac{Q}{T_{2m}}, \qquad \text{(IV.13)}$$

cu aceeași semnificație pentru T_{2m}, ca temperatură medie cuprinsă între T_2 și T_f (fig. IV.4). Variația entropiei sistemului format din cele două corpuri va fi

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -\frac{Q}{T_{1m}} + \frac{Q}{T_{2m}}. \qquad \text{(IV.14)}$$

Dar cum între temperaturi avem inegalitatea $T_{1m}>T_{2m}$, rezultă $\Delta S>0$, adică procesul de egalizare a temperaturii într-un sistem izolat adiabatic decurge în sensul creșterii entropiei.

Calcularea variației de entropie în metoda amestecurilor. Pentru un sistem de corpuri aflate în contact termic, procesul de egalizare a temperaturilor, la care ne-am referit mai sus, se apropie de unul reversibil într-o măsură cu atât mai accentuată, cu cât dimensiunile corpurilor respective sunt mai mici, iar neuniformitățile locale de temperatură din cuprinsul sistemului dispar mai repede.

O măsură a gradului de reversibilitate al unui astfel de proces (real, de neechilibru) într-un sistem izolat o reprezintă variația de entropie corespunzătoare. În cazul corpurilor solide și lichide, căldura elementară schimbată cu mediul exterior, care produce o variație de temperatură dT, este $\delta Q=mcdT$, unde m este

BOLYAI MATHEMATICAL UNIVERSITY LIBRARY

masa corpului, iar *c*-căldura specifică a lui. Variația de entropie în procesul care leagă două stări 1 şi 2 date se calculează după relația:

$$\Delta S_{1,2} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{mcdT}{T} = mc \ln \frac{T_2}{T_1}. \qquad \text{(IV.15)}$$

Având în vedere caracterul aditiv al entropiei, se poate scrie

$$\Delta S = \sum_{k=1}^{n} \Delta S_k ,$$

unde ΔS este variația de entropie a sistemului, ΔS_k-variația entropiei corpului "k" din sistem, iar n-numărul total de corpuri în sistemul considerat. Acesta cuprinde: corpul solid de lucru cu masa M, căldura specifică c_s şi temperatura inițială (absolută) T_1; vasul calorimetric cu masa m_{cal}, căldura specifică c_{cal}, agitatorul de masă m_{ag}, cu căldura specifică c_{ag}, termometrul calorimetrului, cu masa m_t şi căldura specifică c_t, în fine, apa din calorimetru, cu masa m_a, căldura specifică c_a, toate având şi temperatura inițială T_0. În starea finală, de echilibru termic, temperatura care se stabileşte în sistem este egală cu T_f.

În procesul de egalizare a temperaturilor, entropia fiecăruia dintre corpuri variază, după cum urmează: $\Delta S_1 = Mc_s \ln(T/T_1)$ (corp), $\Delta S_2 = m_{cal}c_{cal} \ln(T_f/T_0)$ (calorimetru), $\Delta S_3 = m_{ag}c_{ag} \ln(T_f/T_0)$ (agitator), $\Delta S_4 = m_t c_t \ln(T_f/T_0)$ (termometru), $\Delta S_5 = m_a c_a \ln(T_f/T_0)$ (apă). Variația de entropie a sistemului va avea expresia:

$$\Delta S = Mc_s \ln \frac{T_f}{T_1} + (m_{cal}c_{cal} + m_{ag}c_{ag} + m_t c_t + m_a c_a) \ln \frac{T_f}{T_0} =$$
$$= Mc_s \ln \frac{T_f}{T_1} + (\omega + m_a c_a) \ln \frac{T_f}{T_0}, \qquad \text{(IV.16)}$$

unde $\omega = m_{cal}c_{cal} + m_{ag}c_{ag} + m_t c_t$ reprezintă capacitatea calorică a vasului calorimetric şi a accesoriilor (*echivalentul în apă* al calorimetrului).

Utilizând datele obținute la determinarea căldurii specifice la corpurile solide (Supliment II (a)), pe baza relației (IV.16), se poate calcula variația de entropie a sistemului în experimentul respectiv.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

5

Potențiale termodinamice

5.1. Metoda potențialelor termodinamice (a funcțiilor caracteristice)

Pentru definirea stării de echilibru termodinamic a unui sistem, am introdus parametrul de stare numit *temperatură* și cu acest prilej am formulat principiul zero al termodinamicii. Între temperatură și ceilalți parametri de stare existând o relație de interdependență, *ecuația de stare termică*:

$$T = T(p, V, ...), \tag{5.1}$$

avem posibilitatea să stabilim metodele de măsurare a temperaturii.

Cu ocazia formulării principiului întâi al termodinamicii, am definit *energia internă* ca funcție de stare, deci putând fi exprimată ca funcție de parametrii de stare ai sistemului:

$$U = U(V, T, ...). \tag{5.2}$$

Relația de mai sus este numită *ecuația de stare calorică* a sistemului, întrucât pentru stabilirea ei sunt necesare și măsurători calorimetrice.

Ecuațiile de stare (5.1) și (5.2) nu pot fi obține prin metode termodinamice, ele se stabilesc experimental sau se deduc în cadrul fizicii statistice, făcându-se unele ipoteze cu privire la structura și legile de interacțiune ale moleculelor din sistem. Dacă se cunosc cele două ecuații de stare, atunci cu ajutorul ecuației fundamentale a termodinamicii (4.25) se pot deduce toate proprietățile sistemului studiat; mai frecvent este utilizată metoda potențialelor termodinamice.

Noțiunea de *potențial termodinamic* este o extindere a noțiunii de potențial din alte capitole ale fizicii și, ca urmare, trebuie să-și păstreze și caracteristica de a lua valori extreme în stările de echilibru. Metoda potențialelor termodinamice se bazează pe utilizarea unor funcții de stare care, pentru a fi potențiale termodinamice, trebuie să îndeplinească următoarele condiții:

- variația funcției într-un proces oarecare să fie egală cu lucrul mecanic schimbat de sistem cu mediul exterior;

- derivatele parțiale ale funcției în raport cu unele variabile de stare să exprime alte variabile ale sistemului;
- starea de echilibru a sistemului să fie definită prin condiția de extremum pe care o satisface funcția considerată.

Așadar, un potențial termodinamic, împreună cu derivatele sale, determină complet starea sistemului.

Nu însă orice funcție de stare poate fi și potențial termodinamic. De exemplu, entropia este o funcție de stare dar, nesatisfăcând prima dintre condițiile de mai sus, nu este potențial termodinamic. O funcție de stare poate fi potențial termodinamic dacă este exprimată ca funcție de anumite variabile independente, numite *variabile naturale*, dar nu mai este potențial termodinamic dacă se exprimă ca funcție de alte variabile. De exemplu, energia internă este potențial termodinamic dacă se exprimă ca funcție de entropie și volum, dar nu mai este potențial termodinamic dacă se exprimă în funcție de temperatură și volum. Pentru a defini potențialele termodinamice, se aleg câte două variabile independente (o variabilă de natură mecanică și una de natură termică), pentru fiecare potențial, din următoarele patru: entropie, volum, temperatură și presiune.

5.1.1. Energia internă, $U(S, V)$

Ecuația fundamentală a termodinamicii (4.25) ne dă direct diferențiala energiei interne:

$$dU = TdS - pdV\,, \tag{5.3}$$

ca funcție de două variabile de stare, una termică, S, și alta mecanică, V, acestea fiind variabilele naturale ale energiei interne.

Presupunând că avem expresia funcției caracteristice $U=U(S, V)$, obținută din date experimentale sau în cadrul fizicii statistice, atunci derivatele de ordinul întâi ale funcției caracteristice $U(S, V)$ ne dau ceilalți doi parametri: presiunea și temperatura. Într-adevăr, scriind expresia diferențialei energiei interne, care este funcție de stare, admițând diferențială totală exactă:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \tag{5.4}$$

și identificând-o cu relația (5. 3), obținem:

$$T(S,V) = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \quad \text{și} \quad p(S,V) = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S . \tag{5.5.}$$

Eliminând pe S din aceste două relații, ajungem la ecuația de stare termică.

Derivatele de ordinul al doilea ne dau alte caracteristici ale sistemului, capacitatea calorică la volum constant, νC_V, și coeficientul de compresibilitate adiabatică, κ_S:

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = T\left(\frac{\partial T}{\partial Q}\right)_V = \frac{T}{\nu C_V} \text{ sau } \nu C_V = \frac{T}{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V}, \qquad (5.6)$$

respectiv

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = \frac{1}{V \cdot \kappa_S} \text{ sau } \kappa_S = \frac{1}{V\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S}. \qquad (5.7)$$

5.1.2. Entalpia, $H(S,p)$

Dacă exprimăm entalpia, definită prin relația

$$H = U + pV, \qquad (5.8)$$

ca funcție de S și p, atunci aceasta îndeplinește condițiile pentru a fi potențial termodinamic. Diferențiind relația (5.8) și cu ajutorul ecuației fundamentale a termodinamicii eliminând energia internă, obținem diferențiala entalpiei ca funcție de S și p:

$$dH = TdS + Vdp. \qquad (5.9)$$

Entalpia fiind o funcție de stare, diferențiala ei se scrie sub forma:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S dp \qquad (5.10)$$

și prin identificare cu relația (5.9), se obțin expresiile celorlalți doi parametri de stare:

$$T(S,p) = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p \text{ și } V(S,p) = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S. \qquad (5.11)$$

Și de data aceasta se poate obține ecuația termică de stare a sistemului, dacă se elimină entropia între relațiile (5.11).

Derivatele de ordinul al doilea, ca și în cazul energiei interne, conduc la expresia capacității calorice (izobare) și a coeficientului de compresibilitate adiabatică.

Entalpia este funcția caracteristică foarte mult utilizată în termochimie și în tehnica compresoarelor de gaze, în care gazul este admis și evacuat la presiune practic constantă.

BCU "I. A. CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

5.1.3. Energia liberă, $F(T,V)$

Primele două potențiale termodinamice, energia internă și entalpia, derivă direct din primul principiu al termodinamicii, iar următoarele două, energia liberă și entalpia liberă, sunt legate mai mult de principiul al doilea al termodinamicii. Faptul că primele două sunt exprimate ca funcție de entropie le face mai puțin practicabile față de ultimele două, care se exprimă ca funcție de parametri direct măsurabili (T și V sau T și p).

Pentru un sistem pur mecanic sau izolat adiabatic, lucrul mecanic efectuat de sistem este egal cu variația energiei interne luată cu semn schimbat, $L=-\Delta U$. Pentru un sistem termodinamic care poate schimba și căldură cu mediul exterior, lucrul mecanic poate fi mai mic sau mai mare decât variația energiei interne, după cum sistemul cedează sau primește căldură, $L=-\Delta U+Q$. Să considerăm că sistemul termodinamic se află în contact cu mediul exterior, care are peste tot temperatura T, și să presupunem că are loc o transformare între două stări ("i" și "f") determinate. Transformarea este monotermă, sistemul schimbând căldură cu o singură sursă, mediul exterior. Legea creșterii entropiei pentru acest proces se scrie:

$$\int_i^f \frac{\delta Q}{T} \le S_f - S_i \,. \tag{5.12}$$

Deoarece sistemul primește căldură la temperatură constantă, putem scoate de sub integrală factorul $1/T$ și prin integrare obținem limita superioară a cantității de căldură pe care sistemul o poate primi de la corpurile înconjurătoare:

$$Q = \int_i^f \delta Q \le T(S_f - S_i) \,. \tag{5.13}$$

Această limită se atinge numai în cazul proceselor reversibile. Dacă ținem seama că pentru această transformare avem $\Delta U=U_f-U_i$, iar cantitatea de căldură este dată de relația (5.13), din principiul întâi rezultă valoarea lucrului mecanic efectuat de sistem în timpul acestei transformări:

$$L \le -(U_f - U_i) + T(S_f - S_i) \,. \tag{5.14}$$

Valoarea maximă a lucrului mecanic se obține tot numai în transformările reversibile.

Grupând în relația (5.14) termenii care se referă la starea inițială și pe cei care se referă la starea finală, obținem:

$$L \le -(U_f - TS_f) + (U_i - TS_i) \,; \tag{5.15}$$

ceea ce evidențiază că lucrul mecanic este dat de variația unei noi funcții de stare, numite *energie liberă*, notate cu F:

$$F = U - TS \,. \tag{5.16}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Numai această energie este liberă să se transforme în lucru mecanic, nu toată energia internă a sistemului. Termenul $T \cdot S$ exprimă energia legată. Relația (5.15) poate fi scrisă mai concis sub forma

$$L \leq -F_f + F_i = -\Delta F, \tag{5.17}$$

ceea ce exprimă că într-o transformare reversibilă izotermă, lucrul mecanic efectuat de sistemul care schimbă căldură numai cu mediul exterior este egal cu micşorarea energiei libere a sistemului. În procesele ireversibile, micşorarea energiei libere este numai limita superioară a lucrului mecanic efectuat de sistem.

Din compararea relației (5.14) cu relația ce exprimă primul principiu pentru procese adiabatice, se observă că în procesele izoterme energia liberă joacă rolul energiei interne în procesele adiabatice. Energia liberă poate să varieze (să scadă) fără să fie însoțită de efectuarea unui lucru mecanic. De exemplu, destinderea gazului ideal în vid se face ireversibil, fără efectuare de lucru mecanic, dar capacitatea gazului de a efectua lucru mecanic, energia lui liberă, scade.

Chiar prin definiție se precizează că energia liberă este funcție de stare şi că descreşterea ei reprezintă lucrul mecanic efectuat de sistem în procese izoterme. Dacă impunem transformării şi condiția ca lucrul mecanic schimbat cu exteriorul să fie nul, din relația (5.17) rezultă:

$$F_f \leq F_i. \tag{5.18}$$

Aşadar, în condiții de izolare dinamică, dacă sistemul este în contact termic la temperatura T cu mediul exterior, energia liberă a sistemului nu poate să crească. În consecință, dacă energia liberă este minimă, sistemul se află în stare de echilibru, ceea ce justifică denumirea de potențial termodinamic.

Diferențiala energiei libere rezultă din diferențierea relației de definire (5.16), din care se elimină energia internă cu ajutorul ecuației fundamentale a termodinamicii. Rezultă:

$$dF = -SdT - pdV, \tag{5.19}$$

temperatura şi volumul fiind aşadar variabilele naturale ale energiei libere. Scriind expresia diferențialei totale exacte a funcției $F(T,V)$ şi identificând-o cu relația (5.19), rezultă ceilalți doi parametri:

$$S(T,V) = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \text{ şi } p(T,V) = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T, \tag{5.20}$$

iar derivatele de ordinul al doilea dau capacitatea calorică (izocoră) şi coeficientul de compresibilitate (izotermă).

5.1.4. Entalpia liberă, $G(T,p)$

În paragrafele anterioare am definit funcțiile caracteristice $U(S,V)$, $H(S,p)$ şi $F(T,V)$, arătând că sunt şi potențiale termodinamice. Variabila independentă S

fiind o mărime ce nu poate fi măsurată direct, se preferă utilizarea energiei libere, care depinde de T şi V. Pentru procesele în care starea sistemului este determinată de temperatură şi presiune, se defineşte o altă funcţie caracteristică având ca variabile naturale tocmai aceşti parametri.

Să considerăm o transformare izotermă şi izobară (de exemplu o shimbare a stării de agregare), deci o transformare care are loc la temperatură şi presiune constante. Prin această transformare sistemul trece din starea iniţială în care are volumul V_i, în starea finală, caracterizată prin volumul V_f. Lucrul mecanic efectuat în cursul transformării este:

$$L = p(V_f - V_i). \tag{5.21}$$

Transformarea fiind izotermă, putem utiliza relaţia (5.17), în care, înlocuind expresia lucrului mecanic, obţinem:

$$p \cdot V_f - p \cdot V_i \leq -F_f + F_i. \tag{5.22}$$

Grupând termenii referitori la starea iniţială şi la starea finală:

$$F_f + p \cdot V_f \leq F_i + p \cdot V_i, \tag{5.23}$$

suntem conduşi la introducerea unei noi funcţii de stare:

$$G = F + p \cdot V, \tag{5.24}$$

notată cu G şi numită *funcţia lui Gibbs* sau *entalpia liberă*. Ultima denumire rezultă din faptul că, introducând în relaţia de definire expresia energiei libere, se obţine o expresie asemănătoare cu relaţia de definire a energiei libere:

$$G = H - T \cdot S. \tag{5.25}$$

Din relaţia (5.23) se vede că, într-o transformare izotermă şi izobară, entalpia liberă nu poate să crească:

$$G_f \leq G_i. \tag{5.26}$$

Aşadar, starea de echilibru a sistemului este caracterizată prin minimul entalpiei libere.

Diferenţiala entalpiei libere rezultă prin diferenţierea relaţiei de definire (5.24), în care introducem expresia diferenţialei energiei libere:

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp \tag{5.27}$$

şi cu ajutorul ecuaţiei fundamentale a termodinamicii se obţine:

$$dG = -SdT + Vdp. \tag{5.28}$$

Dacă se cunoaşte expresia entalpiei libere $G(T, p)$, atunci primele derivate ne dau ceilalţi doi parametri de stare:

$$S(T,p) = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \text{ şi } V(T,p) = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T, \tag{5.29}$$

iar derivatele de ordinul al doilea conduc la capacitatea calorică (izobară) şi coeficientul de compresibilitate (izotermă).

5.2. Unele aplicații ale metodei funcțiilor caracteristice

Am văzut că pentru a defini complet un sistem termodinamic, este suficient să cunoaştem unul din cele patru potențiale termodinamice care, împreună cu derivatele lui, caracterizează starea sistemului. Pe de altă parte, energia internă şi entalpia fiind funcții de entropie, inaccesibilă măsurătorilor, se preferă utilizarea energiei libere şi entalpiei libere, iar energia internă şi entalpia se exprimă ca funcție de aceste potențiale termodinamice. În cele ce urmează, vom stabili câteva relații generale cu aplicabilitate frecventă în studiul proceselor termodinamice.

5.2.1. Ecuațiile Gibbs-Helmholtz

Energia internă se poate exprima în funcție de energia liberă, dacă relația (5.16) se scrie sub forma $U=F+TS$, în care entropia se substituie cu expresia ei din relația (5.20), obținându-se prima ecuație Gibbs-Helmholtz:

$$U = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V . \tag{5.30}$$

A doua ecuație Gibbs-Helmholtz dă legătura dintre entalpie şi entalpia liberă. Cu acelaşi procedeu ca mai sus, din relația (5.25) şi expresia entropiei din (5.29), se obține:

$$H = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p . \tag{5.31}$$

Din aceste relații se vede că energia internă se poate exprima ca funcție de temperatură şi volum, iar entalpia, ca funcție de temperatură şi presiune.

5.2.2. Expresiile generale ale funcțiilor caracteristice

Din prima ecuație a lui Gibbs-Helmholtz se vede că energia internă se poate exprima ca funcție de temperatură şi de volum, ceea ce putem intui, întrucât energia internă este compusă din energia cinetică, determinată de temperatură, şi din energia potențială, determinată de distanța între particulele ce interacționează, deci de volumul sistemului. Pentru a stabili această expresie, derivăm prima ecuație Gibbs-Helmholtz în raport cu volumul, păstrând temperatura constantă:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T - T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}\right) \tag{5.32}$$

şi, având în vedere expresiile derivatelor energiei libere (relațiile 5.20), obținem:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -p + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V . \tag{5.33}$$

Pe de altă parte, derivata energiei interne în raport cu temperatura este tocmai capacitatea calorică la volum constant:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \nu C_V . \tag{5.34}$$

Înlocuind aceste expresii în diferențiala energiei interne scrisă sub forma

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV , \tag{5.35}$$

obținem:

$$dU = \nu C_V dT + \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \right] dV . \tag{5.36}$$

Aşadar, variația energiei interne se poate calcula dacă se cunosc căldura molară la volum constant, C_V, temperatura, presiunea şi ecuația termică de stare, din care să se calculeze $(\partial p/\partial T)_V$.

Procedând ca în cazul energiei interne, şi entalpia poate fi exprimată ca funcție de doi parametri direct măsurabili: temperatura şi presiunea. Pentru a stabili această expresie, derivăm a doua ecuație Gibbs-Helmholtz în raport cu presiunea, păstrând temperatura constantă:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T - T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T}\right) \tag{5.37}$$

şi, înlocuind expresiile derivatelor entalpiei libere (relațiile 5.29), obținem:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p . \tag{5.38}$$

Având în vedere relația $(\partial H/\partial T)_p = \nu C_p$ şi înlocuind expresiile de mai sus ale derivatelor parțiale în expresia diferențialei totale a entalpiei,

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp , \tag{5.39}$$

obținem relația căutată:

$$dH = \nu C_p dT + \left[-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V \right] dp . \tag{5.40}$$

Cu toate că entropia nu îndeplineşte condițiile pentru a fi potențial termodinamic (variația ei nu este egală cu lucrul mecanic), ea este o funcție caracteristică mult întrebuințată. Pentru a stabili formula de calcul al variației entropiei în funcție de parametrii de stare T şi V sau T şi p, plecăm de la ecuația fundamentală a termodinamicii:

$$TdS = dU + pdV \tag{5.41}$$

BCU IAŞI / CERAN UNIVERSITY LIBRARY

în care vom înlocui expresia variației energiei interne (rel. 5.36), obținând ecuația:

$$TdS = \nu C_V dT + \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \right] dV + pdV \,, \qquad (5.42)$$

de unde rezultă expresia:

$$dS = \nu C_V \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV \,, \qquad (5.43)$$

sau, prin integrare:

$$S(T,V) = \int \nu C_V \frac{dT}{T} + \int \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV + S_{0V} \,. \qquad (5.44)$$

Dacă în ecuația fundamentală trecem de la dU la dH, obținem:

$$TdS = dH - Vdp \qquad (5.45)$$

și, cu expresia lui dH din relația (5.40), ajungem la expresia entropiei ca funcție de T și p:

$$S(T,p) = \int \nu C_p \frac{dT}{T} - \int \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp + S_{0p} \,. \qquad (5.46)$$

În cazul când cunoaștem energia internă, entalpia și entropia sistemului, celelalte funcții caracteristice (F și G) se calculează ușor chiar după relațiile de definire.

5.3. Noțiuni de termodinamica sistemelor cu număr variabil de particule

Definiția dată sistemului termodinamic precizează că el conține un număr mare de particule (atomi, molecule etc.), separate doar mintal de mediul exterior, interacțiunile cu acesta nefiind excluse. Interacțiunile se pot realiza prin schimb de căldură și de lucru mecanic, dar și prin schimb de substanță. Pentru studierea acestor fenomene trebuie să dăm o formulare adecvată ecuației fundamentale a termodinamicii și relațiilor ce exprimă variația potențialelor termodinamice. Pentru simplificare, ne vom referi numai la stările de echilibru ale unor sisteme omogene, compuse dintr-o singură substanță chimic pură, aflată în stările de agregare gazoasă, lichidă sau solidă. Starea solidă o considerăm supusă doar unor presiuni izostatice.

5.3.1. Dependența funcțiilor caracteristice de masa sistemului

Pentru a evidenția efectul variației numărului de particule din sistem, în expresia primului principiu al termodinamicii trebuie să introducem un termen care

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

să exprime lucrul mecanic cheltuit pentru a creşte masa sistemului (numărul de moli ν (molul este definit în § 6.1.2), sau numărul de particule)

$$\delta Q = dU + pdV - \mu d\nu . \qquad (5.47)$$

Lucrul mecanic corespunzător variaţiei de volum (pdV) este considerat pozitiv când volumul creşte, dar lucrul mecanic cheltuit pentru variaţia numărului de moli este considerat pozitiv când este efectuat pentru a creşte numărul de moli (de particule) din sistem. Mărimea intensivă μ, sau "variabila de forţă" se numeşte *potenţial chimic*, iar ν este numărul de moli, sau "variabila de poziţie". Deci lucrul mecanic total se poate scrie ca $\delta L_{rev}=pdV-\mu d\nu$. Ca urmare, ecuaţia fundamentală a termodinamicii ia forma:

$$TdS = dU + pdV - \mu d\nu , \qquad (5.48)$$

iar variaţiile infinitezimale ale potenţialelor termodinamice capătă expresiile

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdV + \mu d\nu \\ dH &= TdS + Vdp + \mu d\nu \\ dF &= -SdT - pdV + \mu d\nu \\ dG &= -SdT + Vdp + \mu d\nu \end{aligned} \qquad (5.49)$$

Relaţiile de mai sus ne permit să definim potenţialul chimic. Dacă ne referim la variaţia energiei interne, rezultă că la entropie şi volum constante, potenţialul chimic se exprimă ca

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial \nu}\right)_{S,V} , \qquad (5.50)$$

ceea ce ne permite să-l definim ca energia necesară pentru a adăuga sistemului un mol de substanţă printr-un proces cvasistatic la entropie şi volum constante. În mod analog se poate defini potenţialul chimic şi din expresia diferenţialei entalpiei libere:

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial \nu}\right)_{p,T} , \qquad (5.51)$$

Din relaţiile (5.49) se vede că potenţialele termodinamice depind de masa sau de numărul de particule cuprinse în sistem. Variaţia numărului de moli (de particule) duce la variaţia potenţialelor termodinamice. Având în vedere că entropia şi volumul sunt mărimi extensive, deci depind de masa sistemului, rezultă că entalpia liberă, spre deosebire de celelalte potenţiale termodinamice, are o dependenţă mai simplă de masa sistemului. Această funcţie este proporţională cu numărul de moli, deoarece presiunea şi temperatura sunt mărimi intensive. Într-adevăr, notând mărimile molare (pentru un mol) cu litere mici, putem scrie: $V=\nu v$, $S=\nu s$, $U=\nu u(S, V)$, $H=\nu h(S, p)$, $F=\nu f(T, V)$, iar pentru entalpia liberă avem:

$$G = \nu \cdot g(T, p) . \qquad (5.52)$$

Aşadar, entalpia liberă *pentru un mol de substanţă* nu depinde de numărul de moli (prin intermediul altei funcţii ca S sau V). Observăm că potenţialul chimic este egal cu entalpia liberă pentru un mol de substanţă, după cum reiese din comparaţia relaţiilor (5.51) şi (5.52). Egalitatea $g=\mu$ implică $\mu=\mu(T, p)$.

5.3.2. Echilibrul fazelor unei substanţe pure

După Gibbs, prin fază se înţelege o parte dintr-un sistem termodinamic omogenă din punct de vedere al proprietăţilor macroscopice (deci caracterizată de aceiaşi parametri intensivi în tot cuprinsul său) şi separată de alte părţi ale sistemului prin suprafeţe de separaţie distincte. Pe baza acestei definiţii, spunem că o anumită substanţă trece din faza de gaz în cea de lichid sau în faza solidă. Să considerăm, spre exemplificare, un sistem format din două faze, una lichidă (1, fig. 5.1) şi alta gazoasă (2, fig. 5.1), formată din vaporii lichidului respectiv.

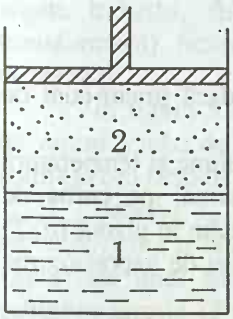


Fig. 5.1

La echilibru, entalpia liberă a sistemului întreg va avea o valoare minimă (vezi rel. 5.26), această condiţie realizându-se la anumite valori ale presiunii şi temperaturii. Dacă creştem temperatura, sistemul iese din echilibru şi, pentru a reveni în stare de echilibru, o parte din lichid se evaporă. Numărul de moli din faza lichidă va scădea cu $\mathrm{d}\nu_1$, iar numărul de moli din faza de vapori va creşte cu aceeaşi cantitate ($\mathrm{d}\nu_2=-\mathrm{d}\nu_1$), în condiţia în care numărul total de moli al sistemului se conservă ($\nu=\nu_1+\nu_2=$const.). Entalpia liberă a întregului sistem, scrisă ca sumă a entalpiilor libere ale celor două faze,

$$G(p,T)=G_1(p,T)+G_2(p,T)=\nu_1 g_1(p,T)+\nu_2 g_2(p,T)\,, \quad (5.53)$$

capătă o valoare minimă. Variaţia entalpiei libere, la presiune şi temperatură constante,

$$dG(p,T)=g_1(p,T)\cdot d\nu_1+g_2(p,T)\cdot d\nu_2\,, \quad (5.54)$$

trebuie să se anuleze, ceea ce conduce la relaţia:

$$g_1(p,T)=g_2(p,T)\,, \quad (5.55)$$

având în vedere egalitatea $\mathrm{d}\nu_2=-\mathrm{d}\nu_1$, valabilă pentru un sistem închis. De aici rezultă că, punând în contact o cantitate de lichid cu o cantitate de vapori ai aceluiaşi lichid, într-un volum dat, la o presiune şi o temperatură date, echilibrul se va realiza prin trecerea unui număr de moli din faza cu valoare mai mare a lui g în cealaltă fază. Dacă numai temperatura este menţinută constantă, atunci prin vaporizare creşte presiunea vaporilor (şi a lichidului) şi aceasta determină creşterea lui $g_2(p, T)$ şi scăderea lui $g_1(p, T)$, până capătă aceeaşi valoare, la echilibru. Astfel se atinge minimul lui G (rel.5.53). Condiţia de echilibru este dată de relaţia (5.55). Această condiţie poate fi exprimată şi ca o condiţie de egalitate a potenţialelor

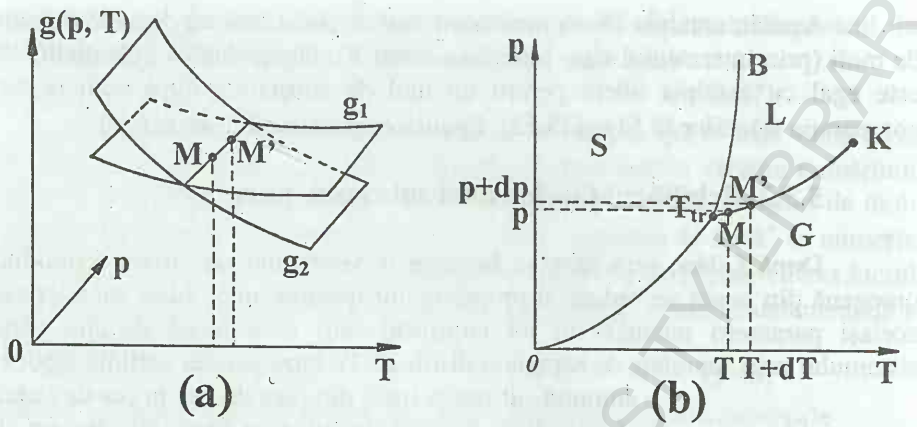


Fig. 5.2

chimice corespunzătoare celor două faze, $\mu_1(p, T)=\mu_2(p, T)$, dacă ţinem cont de relaţia de definire a potenţialului chimic (§ 5.3.1).

Reprezentând grafic dependenţa entalpiei libere de presiune şi temperatură (fig.5.2), se observă că această condiţie este îndeplinită numai pe curba de echilibru, dată de intersecţia celor două suprafeţe, a cărei proiecţie în planul (p, T) este tocmai cunoscuta curbă de echilibru între fazele de lichid şi de vapori (curba $T_{tr}K$ din fig. 5.2 (b)).

Relaţia (5.55) este adevărată în orice punct de pe curba de echilibru. Dacă e adevărată în punctul M(p, T), ea va fi adevărată şi într-un punct imediat vecin M'(p+dp, T+dT) (vezi fig. 5.2, b), ceea ce ne permite să scriem:

$$g_1(p,T)+dg_1(p,T)=g_2(p,T)+dg_2(p,T)\,.$$

De aici rezultă că în starea de echilibru termodinamic al celor două faze, trebuie să fie îndeplinită nu numai condiţia (5.55), ci şi condiţia

$$dg_1(p,T)=dg_2(p,T)\,. \qquad (5.56)$$

Plecând de la ultima relaţie, vom obţine *ecuaţia Clapeyron-Clausius*, care guvernează tranziţiile de fază de ordinul I (adică tranziţiile în care trecerea de la o fază la alta este însoţită de absorbţie sau de cedare de căldură).

În condiţii de echilibru termodinamic, variaţia entalpiei libere molare pe curba de echilibru a celor două faze se poate exprima în funcţie de variabilele p şi T (utilizând 5.56 şi 5.28),

$$-s_1dT+v_1dp=-s_2dT+v_2dp\,, \qquad (5.57)$$

în care s_1, s_2 şi v_1, v_2 reprezintă, respectiv, entropiile şi volumele corespunzătoare unui mol de substanţă în cele două faze. Din ultima ecuaţie rezultă:

$$\frac{dp}{dT}=\frac{s_2-s_1}{v_2-v_1}=\frac{\Delta s}{v_2-v_1} \qquad (5.58)$$

BCU ALEXANDRU IOAN CUZA UNIVERSITY LIBRARY

şi, cum avem $\Delta s=Q/T$, iar Q nu este altceva decât căldura latentă molară de transformare (vaporizare), notată cu Λ, obţinem ecuaţia Clapeyron-Clausius:

$$\frac{dp}{dT}=\frac{\Lambda}{T(v_2-v_1)}, \tag{5.59}$$

în care, în cazul vaporizării, v_2 este volumul unui mol de vapori, v_1 volumul unui mol de lichid, iar T este temperatura la care are loc tranziţia. Această relaţie ne dă panta curbei de echilibru între două faze (curba $T_{tr}K$, fig. 5.2 (b)), în funcţie de variaţia entropiei şi de variaţia volumului, ambele variabile prezentând o discontinuitate la trecerea dintr-o fază în alta. Deoarece entropia şi volumul sunt derivatele de ordinul întâi ale entalpiei libere (rel.5.29), acest tip de tranziţii de fază se numesc *tranziţii de fază de ordinul întâi* sau de *speţa întâi*. Pentru a avea loc aceste tranziţii, sistemul absoarbe sau eliberează căldură (căldura latentă a transformării). Schimbările de stare de agregare sunt exemple tipice pentru astfel de tranziţii.

În figura 5.2., b se reprezintă şi curba de echilibru între faza solidă şi cea de vapori (curba de sublimare OT_{tr}), precum şi curba $T_{tr}B$ – de echilibru între faza solidă şi cea lichidă (curba de echilibru topire-solidificare).

Punctul T_{tr}, în care se intersectează cele trei curbe de echilibru bifazic se numeşte *punct triplu*. În acest punct e posibilă coexistenţa fazelor solidă-lichidă-de vapori ale unei substanţe pure, întrucât sunt îndeplinite simultan condiţiile de echilibru termic (T=const., acelaşi pentru toate fazele), mecanic (p=const.) şi de echilibru chimic al fazelor substanţei respective:

$$g_1(p,T)=g_2(p,T)=g_3(p,T), \tag{5.60}$$

sau

$$\mu_1(p,T)=\mu_2(p,T)=\mu_3(p,T), \tag{5.61}$$

Echilibrul termodinamic al fazelor unei substanţe pure, în punctul triplu, presupune atât realizarea condiţiilor de echilibru termic şi mecanic, cât şi realizarea condiţiei de egalitate a potenţialelor chimice ale tuturor fazelor. Menţionăm că este posibilă coexistenţa într-un punct triplu şi a altor faze (de exemplu, două faze de solid cristalin şi faza lichidă, în cazul substanţelor ce prezintă transformări alotropice).

Punctul K (fig. 5.2 (b)) este punctul critic de pe curba de echilibru între fazele de lichid şi de gaz.

5.4. Principiul al treilea al termodinamicii

La baza termodinamicii clasice stau cele două principii: principiul întâi, sau principiul energiei interne, şi principiul al doilea, sau principiul entropiei. Ele sunt reunite în ecuaţia fundamentală a termodinamicii. După cum am văzut chiar

din formula de definire, entropia este determinată până la o constantă arbitrară, şi tot aşa vor fi determinate şi celelalte funcţii caracteristice în expresiile cărora intră entropia. În cazul când ne interesează doar variaţia funcţiilor caracteristice, aceasta nu constituie un impediment, dar uneori se impune să cunoaştem, să calculăm valoarea absolută a unei funcţii. Atunci se impune determinarea acelei constante.

5.4.1. Teorema lui Nernst

De această problemă, a evaluării unei funcţii caracteristice, s-a lovit Walther Nernst (1864-1941), când a încercat să dea o interpretare termodinamică rezultatelor experimentale obţinute prin studierea proprietăţilor corpurilor la temperaturi foarte joase. El constată că la temperaturi tinzând spre zero absolut, căldura specifică a corpurilor solide tinde spre zero. Ca urmare, el trage concluzia că pentru entropie se poate scrie (pentru unitatea de masă) relaţia:

$$\lim_{T\to 0}(S - S_0) = \int_0^T \frac{c_p dT}{T} = 0 . \qquad (5.62)$$

La acest rezultat au ajuns Nernst şi colaboratorii săi încă în anul 1905, iar în 1906 el formulează rezultatul, enunţându-l ca principiu. În sistemele condensate, solide sau lichide, capacitatea calorică (căldura specifică, c_p) şi variaţia de entropie ΔS, pentru orice reacţie chimică din aceste sisteme, tind către valoarea zero, când temperatura tinde către zero absolut. De aici rezultă că pentru temperaturi $T\to 0$, entropia sistemului tinde spre o valoare constantă, care nu poate fi modificată prin nici un fel de acţiune (de ex. variaţia volumului sau a presiunii). Atât rezultatele experimentale, cât şi principiul enunţat de Nernst au stat la baza studiilor teoretice ulterioare ale lui Einstein din 1907 şi ale lui Debye din 1912, care, utilizând teoria cuantelor, au dat relaţia de dependenţă a căldurii specifice a solidelor de temperatură. Nernst şi-a bazat concluziile şi pe rezultatele obţinute prin măsurările efectuate asupra căldurii de reacţie şi a energiei libere, ca măsură a afinităţii chimice.

În anul 1912, Max Planck, pe baza studiilor întreprinse asupra teoremei lui Nernst, propune ca pentru $T\to 0$ valoarea constantă pe care o ia entropia să fie aleasă chiar zero. Deci principiul al treilea al termodinamicii s-ar putea formula astfel: când temperatura sistemului tinde la zero absolut, entropia sistemului tinde la zero.

Trebuie să precizăm că principiul al treilea nu are aceeaşi generalitate ca primele două. El poate fi dedus din considerente de fizică statistică cuantică. De aceea se consideră teoremă, dar faptul că se deduce din considerente cuantice arată că în el se reflectă proprietăţi cuantice ale sistemului, proprietăţi ce se manifestă mai pregnant la temperaturi joase. Pentru ca o afirmaţie să fie ridicată la rang de principiu, trebuie să nu admită excepţii. Unii cercetători, la un moment dat, au

propus ca principiul al treilea să fie restrâns numai la corpuri solide cristaline, excluzându-le pe cele amorfe. Dar s-a constatat că exceptarea substanțelor amorfe nu era justificată, ele aflându-se într-o stare metastabilă, nu în stare de echilibru pentru care se aplică principiul al treilea.

Importanța principiului al treilea constă în faptul că, deși nu introduce o nouă funcție termodinamică, el permite calculul valorilor absolute ale funcțiilor caracteristice.

5.4.2. Imposibilitatea atingerii temperaturii de 0 K

Pe baza principiului al treilea al termodinamicii, se pot trage unele concluzii privind caracteristicile substanțelor la temperaturi foarte joase, când T tinde la 0 K. Evident că din principiul al treilea trebuie să rezulte anularea căldurii specifice a corpurilor solide când temperatura tinde la zero, deoarece pe baza acestei observații a ajuns Nernst la enunțarea principiului. Dacă se consideră principiul al treilea ca teoremă, demonstrată în fizica statistică, atunci comportarea căldurii specifice a corpurilor solide la temperaturi foarte joase este o consecință a principiului. Fenomenologic am putea spune că, în imediata apropiere a temperaturii zero absolut, este suficient să transmitem sistemului o cantitate de căldură foarte mică pentru a-i ridica temperatura cu un grad.

Din faptul că, pentru temperatura $T \to 0$ K, entropia sistemului devine constantă, nemaiputând fi modificată prin nici o acțiune, decurg și alte consecințe privind comportarea substanțelor în apropiere de zero absolut.

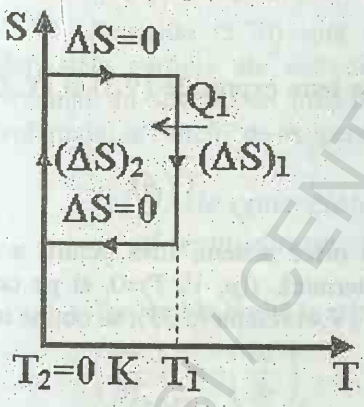


Fig. 5.3

Din principiul al treilea al termodinamicii mai rezultă că atingerea temperaturii de zero absolut este imposibilă. Pentru a demonstra acest lucru să ne imaginăm că s-ar putea atinge temperatura de 0 K și să analizăm care este variația entropiei pe un ciclu Carnot mărginit de izotermele T_1 și T_2=0 K. În coordonate T-S, acest ciclu se reprezintă ca în figura 5.3. Pe adiabate sistemul nu schimbă căldură cu exteriorul, deci variația de entropie este nulă. La zero absolut, conform principiului al treilea, entropia este constantă, deci putem scrie ΔS_2=0. Ca urmare, variația de entropie pe acest ciclu Carnot este ΔS_1 și diferită de zero, în contradicție cu faptul că entropia este funcție de stare și variația ei pe un drum închis trebuie să fie egală cu zero. Contradicția apare din faptul că am presupus posibilă atingerea temperaturii de zero absolut.

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pe baza acestei observații, se poate da principiului al treilea al termodinamicii o formulare exprimată printr-o interdicție, cum s-a procedat și în cazul celelorlalte două principii: *atingerea temperaturii de zero absolut este imposibilă.*

Supliment V

(a) Calcularea diferenței C_p-C_V

În cadrul acestei aplicații, vom utiliza un potențial termodinamic, energia internă, exprimată însă nu în variabilele naturale, ci ca funcție de T și V:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV . \qquad (V.1)$$

Apelând la definițiile pentru căldura molară izocoră:

$$\nu C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V = \left(\frac{dU}{dT}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \qquad (V.2)$$

și cea izobară:

$$\nu C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_p = \left(\frac{dU + pdV}{dT}\right)_V =$$

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p , \qquad (V.3)$$

în care am ținut cont de (V.1), efectuând diferența între expresiile (V.3) și (V.2), rezultă:

$$\nu(C_p - C_V) = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p . \qquad (V.4)$$

Relația de mai sus este valabilă pentru orice sistem, însă pentru a o explicita, trebuie să cunoaștem ecuația de stare termică, f(p, V, T)=0, si pe cea calorică, U=U(T, V), ale sistemului. Substituind în (V.4) relația (5.33), se obține tot o relație generală, însă cu mai mare aplicabilitate:

$$\nu(C_p - C_V) = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p . \qquad (V.5)$$

Dacă particularizăm ultima relație pentru gazul ideal (cu ecuația de stare pV=νRT), ajungem imediat la bine cunoscuta formulă a lui Robert Mayer:

$$C_p - C_V = R . \qquad (V.6)$$

BCU CLUJ "LUCIAN BLAGA" UNIVERSITY LIBRARY

(b) Relațiile lui Maxwell

Să revenim la expresiile diferențiale ale potențialelor termodinamice în variabile naturale:

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdV \\ dH &= TdS + Vdp \\ dF &= -SdT - pdV \\ dG &= -SdT + Vdp \end{aligned} \qquad \text{(V.7)}$$

Punând condiția ca fiecare din expresiile de mai sus să fie diferențiale total exacte, se obțin, în ordine, următoarele ecuații:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V &= -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p &= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \\ \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T &= -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \end{aligned} \qquad \text{(V.8)}$$

Ecuațiile (5.70) sunt cunoscute ca *relațiile lui Maxwell*. Ele exprimă derivatele parțiale ale entropiei (mărime abstractă) în raport cu presiunea și volumul, în funcție de mărimi accesibile experimentului (variațiile presiunii și volumului în funcție de temperatură).

(c) Unele consecințe ale principiului al treilea al termodinamicii

Trecând la limită în relația lui Maxwell

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T,$$

se obține:

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \lim_{T\to 0}\left(-\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = 0, \qquad \text{(V.9)}$$

întrucât entropia tinde la o valoare constantă pentru temperaturi $T\to 0$. În aceste condiții, coeficientul de dilatare termică izocoră,

BUCHAREST CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \qquad \text{(V10)}$$

tinde la zero:

$$\lim_{T\to 0}\alpha = \frac{1}{V}\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 0. \qquad \text{(V.11)}$$

În mod analog, plecând de la relația lui Maxwell

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T,$$

în care se trece la limită:

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = 0, \qquad \text{(V.12)}$$

rezultă că şi coeficientul termic al presiunii,

$$\beta = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V, \qquad \text{(V.13)}$$

tinde la zero:

$$\lim_{T\to 0}\beta = \frac{1}{p}\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = 0. \qquad \text{(V.14)}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

6

Teoria cinetico-moleculară a gazelor

6.1. Structura substanței

Starea gazoasă este cea mai simplă stare de agregare a substanței, caracterizată printr-o dispunere absolut haotică a particulelor constituente şi prin distanțele mari între aceste particule, ceea ce permite neglijarea, în primă aproximație, a interacțiunilor moleculare. Aceste caracteristici ale gazelor fac mai uşoară explicarea proprietăților lor macroscopice prin proprietățile moleculelor constituente.

Pentru măsurarea caracteristicilor macroscopice, se utilizează instrumente relativ masive, acestea nefiind capabile să înregistreze efectele moleculelor individuale. Când măsurăm presiunea unui gaz, măsurăm o valoare medie a efectului ciocnirilor moleculare, care se repetă cu o frecvență foarte mare. De asemenea, când se măsoară densitatea unui gaz se măsoară masa unui domeniu foarte mare în raport cu spațiile intermoleculare. Utilizarea unor domenii cu volume foarte mici ar pune în evidență variații ale densității de la un loc la altul. Termometrele înregistrează, de asemenea, valoarea medie a energiei cinetice a moleculelor.

Deoarece caracteristicile moleculare nu sunt direct observabile, pentru a le corela cu mărimile macroscopice, trebuie să construim, să alegem un model al sistemului studiat şi să facem anumite ipoteze privind comportarea lui. Pe baza acestor ipoteze, în cadrul modelului considerat, se calculează unele caracteristici macroscopice, concluziile fiind verificabile experimental. Dacă rezultatele calculelor concordă cu datele experimentale şi ne permit să prevedem şi alte fenomene neobservabile direct, aceasta înseamnă că modelul ales este bun. În caz contrar, trebuie corectat sau chiar înlocuit.

La dezvoltarea teoriei cinetico-moleculare au contribuit în primul rând fizicienii R. Clausius (1822-1888), J.C. Maxwell (1831-1879) şi L. Boltzman (1844-1906), care au pus bazele *teoriei cinetice a gazelor*. Despre structura internă a atomilor şi moleculelor nu se ştiau prea multe lucruri şi, în consecință, au fost

BCU CLUJ / UNIVERSITY LIBRARY

necesare unele ipoteze simplificatoare, idealizând structura particulelor (sfere rigide) şi neglijând interacţiunile. Succesul teoriei se datorează utilizării mecanicii clasice fundamentate de Newton şi teoriei matematice a probabilităţilor, şi nu modelului simplificat utilizat.

6.1.1. Particule constituente. Stări de agregare

Astăzi, cunoştinţele noastre despre atomi şi molecule sunt mult mai complete. Atomii nu sunt particule elementare, indivizibile, dar, în cadrul fizicii moleculare, nu vom lua în considerare decât cel mult fenomenele de disociere şi în nici un caz procesele de ionizare, acestea necesitând energii mult mai mari. Pentru unele substanţe, moleculele îşi păstrează identitatea în stare gazoasă, lichidă şi solidă, iar pentru altele numai în starea gazoasă. La temperatura ordinară, hidrogenul este format din molecule biatomice, acestea păstrându-şi identitatea şi în starea lichidă, la temperaturi joase. Unele elemente metalice, cum este litiul, se prezintă sub formă moleculară numai în starea gazoasă, litiul metalic, în stare solidă, constând din ioni. La fel se prezintă şi unele substanţe cu molecule compuse din atomi diferiţi. Clorura de litiu gazoasă este moleculară, dar în stare lichidă, în soluţie sau în stare solidă este formată din ioni. Moleculele organice îşi păstrează identitatea în toate stările de agregare.

Este aproape imposibil de dat o definiţie riguroasă pentru cele trei stări de agregare, întrucât există corpurile cu structură neomogenă, care sunt greu de încadrat într-o anumită regulă. Pentru caracterizarea calitativă a celor trei stări de agregare, ne vom referi la compresibilitatea, rigiditatea şi vâscozitatea lor, corelând aceste caracteristici macroscopice cu structura lor moleculară.

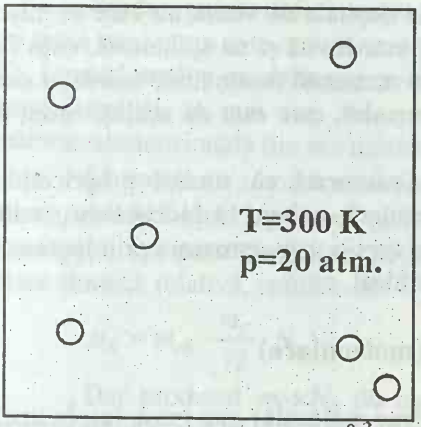
Când o forţă de presiune dată, acţionând asupra unei substanţe, produce o variaţie relativă de volum mai mare decât cea produsă când acţionează asupra altei substanţe, se spune că prima substanţă este mai compresibilă decât a doua.

Rigiditatea este însuşirea corpurilor de a se opune forţelor care tind să le schimbe forma, chiar dacă volumul lor rămâne constant, procesul desfăşurându-se lent.

Vâscozitatea este o măsură a rezistenţei corpurilor la schimbarea formei lor în regim dinamic. Cu cât forţa necesară pentru a mişca un corp solid printr-un fluid este mai mare, cu atât fluidul este mai vâscos.

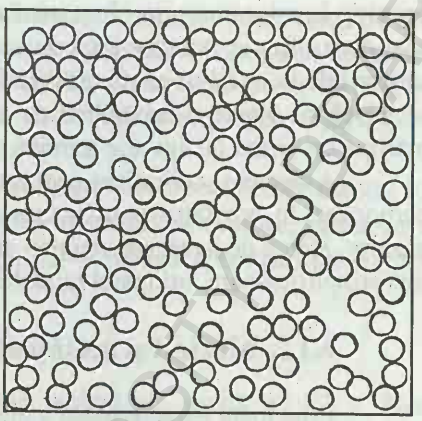
Gazele au o densitate mică, sunt foarte compresibile, nu au rigiditate şi sunt puţin vâscoase. Acestea se explică prin distanţele mari între molecule în raport cu dimensiunile lor, ceea ce face ca forţele de interacţiune moleculară să fie neglijabile.

Lichidele au o densitate de aproximativ 10^3 ori mai mare decât gazele, în condiţii normale de presiune şi temperatură. Compresibilitatea lor este mică, rigiditatea zero, dar vâscozitatea este de $\sim 10^2$ ori mai mare decât a gazelor.



$V=20\times20\times20\ Å^3$

Fig. 6.1

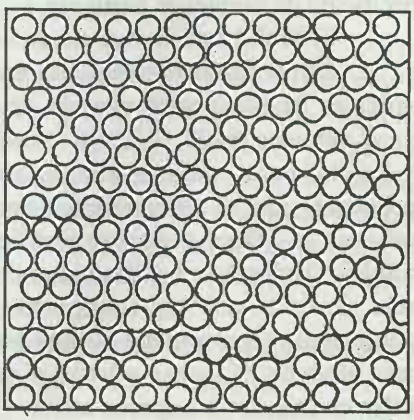


$V=20\times20\times3\ Å^3$

Fig. 6.2

Structura lichidelor, adică aranjarea moleculelor, este mai apropiată de cea a gazelor, deci dezordonată, după cum se vede şi din figurile 6.1. şi 6.2. Viteza de mişcare a moleculelor este de acelaşi ordin de mărime ca în cazul gazelor, dar ciocnirile cu moleculele vecine explică vâscozitatea mai ridicată. Continua rearanjare a moleculelor, deşi sunt foarte apropiate una de alta, face ca rigiditatea lichidelor să fie nulă.

Solidele au aproximativ aceeaşi densitate şi compresibilitate ca şi lichidele, dar în plus sunt rigide. Solidele cristaline au atomii distribuiţi într-o anumită ordine în reţeaua cristalină, pe când solidele amorfe au o structură asemănătoare cu cea a lichidelor, însă moleculele sunt mai puţin mobile. Privind tangenţial figura 6.3, putem observa ordonarea moleculelor în solide, comparativ cu starea lor dezordonată în lichide (fig. 6.2). Într-un solid, la aceeaşi temperatură cu un lichid, moleculele se mişcă cu aceeaşi viteză dacă au aceeaşi masă, dar mişcarea lor este limitată la vibraţii în jurul poziţiilor de echilibru.



$V=20\times20\times3\ Å^3$

Fig. 6.3

În toate considerentele de mai sus nu a intervenit factorul timp în aprecierea rigidităţii şi vâscozităţii. Se ştie că gheţarii alpini curg încet, mişcarea lor observându-se într-o perioadă de câţiva ani. În ceea ce priveşte lichidele şi gazele, forţa lor de

opoziție la mișcarea prin ele a unui corp solid depinde de viteza cu care se mișcă acel corp. Apa se comportă ca un solid, dacă este lovită și nu spintecată, cum fac săritorii de la trambulină. Gazele se opun cu o rezistență foarte mare solidelor care se mișcă cu viteze comparabile cu viteza sunetului, care este de același ordin de mărime cu viteza de agitație termică.

Aspectele calitative prezentate mai sus arată că studiul proprietăților corpurilor, în corelație cu structura lor moleculară, trebuie să înceapă cu studiul gazelor, starea de agregare cea mai simplă, pe care o vom aproxima prin ipoteze și mai simplificatoare, utilizând modelul gazului ideal.

6.1.2. Mărimi și unități atomice (moleculare)

Principala caracteristică a unui atom (sau moleculă) este masa lui. În unele probleme, cum ar fi studierea fenomenelor de ciocnire între două particule, luăm în considerare chiar masa particulelor, dar în altele ne putem limita la precizarea numărului de particule din sistem, adică a "cantității de substanță" și nu a masei sistemului.

Definirea unității de cantitate de substanță se face raportându-ne la masa celui mai răspândit izotop al carbonului, ales prin convenție. Cea de a 14-a Conferință Generală de Măsuri și Greutăți (1971) a adoptat următoarea definiție:

1) *Molul* este cantitatea de substanță a unui sistem care conține atâtea entități elementare câți atomi există în 0,012 kilograme de carbon 12; simbolul său este "mol".

2) Ori de câte ori se întrebuințează molul, entitățile elementare trebuie specificate, ele putând fi atomi, molecule, ioni, electroni, alte particule sau grupări specificate de asemenea particule.

3) Molul este *unitate fundamentală* a Sistemului Internațional de Unități.

Din definiție rezultă că un mol din orice substanță conține același număr de particule. Acesta poartă numele de *numărul lui Avogadro* și se notează cu N_A, având valoarea $6.022\,1415\times10^{23}$ mol^{-1}, ca rezultat al mai multor serii de măsurări. Pe de altă parte, măsurătorile au arătat că masa atomului de hidrogen, m_H, este aproximativ de 12 ori mai mică decât masa atomului de carbon 12, pe care s-o notăm cu m_C. Deci și aceasta justifică alegerea masei de 0,012 kg pentru definirea molului. Dacă măsurăm masa atomilor (moleculelor) nu în kilograme (grame), ci în mase ale celui mai mic atom, atomul de hidrogen, vom obține un șir de numere supraunitare, reprezentând *masele relative* ale atomilor. De exemplu, notând cu m_X masa atomului X, masa relativă a atomului X (masa atomică relativă), pe care o notăm cu m_{rX}, se va exprima astfel:

$$m_{rX} = \frac{m_X}{m_H} = \frac{m_X}{m_C/12} = 12\frac{m_X}{m_C}.$$

Aşadar, putem defini masa atomică relativă prin numărul care arată de câte ori masa unui atom este mai mare decât a 12-a parte din masa izotopului de carbon 12. În mod analog se defineşte şi masa moleculară relativă. Să observăm că, pe baza definiţiei de mai sus, masa relativă a particulei (atom, moleculă) este o mărime adimensională (nu are unităţi de măsură).

Să notăm cu μ masa unui mol de substanţă; de exemplu, pentru carbon 12, avem μ_C=0,012 kg=12 g. Pe de altă parte, conform definiţiei molului, putem scrie $\mu_C=m_C\times N_A$, iar pentru o substanţă X oarecare, $\mu_X=m_X\times N_A$. Exprimând pe m_X prin masa atomică relativă, rezultă:

$$\mu_X = m_{rX}\cdot\frac{m_C}{12}\cdot N_A .$$

Dar produsul $m_C\times N_A$ dă tocmai masa molară μ_C, egală cu 12 g. Deci exprimând masa molară în grame, rezultă $\mu_X=m_{rX}$, ceea ce permite să dăm o altă definiţie pentru unitatea de cantitate de substanţă.

Molul este cantitatea de substanţă a unui sistem omogen a cărui masă, exprimată în grame, este numeric egală cu masa moleculară (atomică) relativă a substanţei. Dacă masa se exprimă în kilograme, se obţine unitatea numită kilomol, care conţine un număr de particule de o mie de ori mai mare decât molul.

În fizica atomică şi nucleară, se utilizează o unitate de masă adecvată la scara acestor fenomene, numită *unitate atomică de masă*, cu simbolul "u", definită pe baza definiţiei date molului. Unitatea atomică de masă este egală cu a 12-a parte din masa unui atom de carbon 12. Având în vedere că într-un mol de carbon, adică în 0,012 kg de carbon, se află un număr de atomi egal cu numărul lui Avogadro, unitatea atomică de masă are valoarea

$$1\ \text{u}=\frac{1}{12}\cdot\frac{12\ \text{g}}{6{,}022\times10^{23}}=1{,}66\times10^{-24}\ \text{g}=1{,}66\times10^{-27}\ \text{kg}.$$

Volumul ocupat de un mol de substanţă, indiferent de starea de agregare în care se află, se numeşte *volum molar*, notat cu V_μ. Pentru starea gazoasă, Avogadro a enunţat legea care-i poartă numele, afirmând că *în aceleaşi condiţii de presiune şi temperatură, un mol dintr-un gaz oarecare ocupă acelaşi volum.* În condiţii normale (T=273,15 K şi p=101325 N/m^2), volumul molar al gazului ideal este egal cu 22,41 dm^3/mol. Cunoscând această valoare, este uşor să calculăm numărul de molecule din unitatea de volum în condiţii normale de temperatură şi presiune (*numărul lui Loschmidt*), care este egal cu 2.6867773×10^{25} m^{-3}.

Cantitatea de substanţă dintr-un sistem se poate exprima şi prin numărul de moli, ν, care este dat de expresia $\nu=M/\mu$, unde M este masa sistemului.

6.2. Formula fundamentală a teoriei cinetico-moleculare

Noțiunea de gaz ideal a fost introdusă în tratarea macroscopică pentru a desemna o stare limită, de maximă rarefiere a gazelor reale, când presiunea acestora tinde la zero. A spune că un gaz este foarte rarefiat este echivalent cu a spune că volumul propriu al tuturor moleculelor este neglijabil față de volumul ocupat de gaz și că interacțiunile moleculare sunt neglijabile, date fiind distanțele foarte mari între ele. Această stare a gazului este reprezentată prin modelul gazului ideal, în care moleculele sunt considerate puncte materiale.

6.2.1. Ipoteze. Modele

Studierea gazelor din punct de vedere cinetico-molecular se bazează pe anumite ipoteze, care conduc la elaborarea unui model. Cea mai importantă ipoteză se referă la structura moleculară a corpurilor. La aceasta se adaugă ipoteza că moleculele sunt într-o continuă mișcare.

A doua ipoteză se referă la interacțiunile moleculare, pe care le presupunem a fi guvernate de legile mecanicii clasice: legea conservării energiei și legea conservării impulsului.

A treia este ipoteza haosului molecular. Dat fiind numărul mare de molecule, chiar și în volume mici de gaz, și presupunând că mișcarea lor este absolut întâmplătoare, putem utiliza metodele statistice de studiu.

Pe baza acestor ipoteze, evaluarea cantitativă a unor proprietăți ale unui gaz real este o problemă foarte complicată și de aceea, pentru început, trebuie să idealizăm problema, alegând un model simplificat. Cel mai simplu model ar fi un gaz ale cărui molecule nu interacționează; ele sunt considerate puncte materiale, caracterizate prin masă și viteză și care se mișcă fără a se ciocni între ele, ci numai cu pereții vasului. Ciocnirile sunt considerate perfect elastice. Evident că reducerea atomilor și moleculelor la puncte materiale este o ipoteză nerealistă, dar vom vedea că și în aceste condiții putem obține unele rezultate în concordanță cu experiența: presiunea, ecuația de stare, căldura specifică pentru gazele monoatomice.

Pentru a obține alte rezultate, trebuie să complicăm modelul. În primul rând, trebuie să admitem că moleculele au o anumită structură internă și că există posibilitatea unor mișcări ale atomilor constituenți. Aceasta permite explicarea căldurii specifice pentru gazele cu molecule poliatomice. Modelul se complică și mai mult, admițând că moleculele au dimensiuni (volum) și se pot ciocni între ele. Astfel putem explica fenomenele de transport în gaze. Luând în considerare interacțiunile moleculare (nu numai ciocnirile), vom reuși să stabilim ecuația de stare a gazelor reale, ecuație ce descrie mult mai complet comportarea reală a gazelor.

6.2.2. Presiunea gazului ideal

Să considerăm un gaz format din particule identice, caracterizate numai prin masă şi viteză, având viteze diferite. Gazul este închis într-un cilindru cu piston de arie S şi având lungimea pe direcţia $0X$ egală cu l (fig. 6.4). Presupunem că moleculele se mişcă dezordonat, fără vreo direcţie preferenţială. Pentru o moleculă de masă m şi viteză $\overline{v_1}$, care ciocneşte elastic peretele situat în planul $Y0Z$, componenta vitezei v_{1x} va deveni $-v_{1x}$, iar componentele pe celelalte axe vor rămâne neschimbate. În ipoteza că moleculele nu se ciocnesc între ele, viteza fiecărei molecule rămâne constantă ca valoare, schimbându-şi numai sensul în urma ciocnirii.

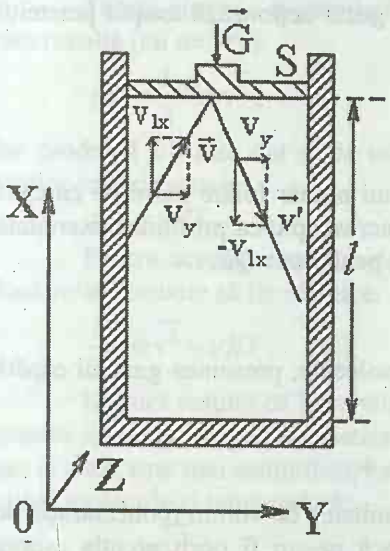


Fig. 6.4

Variaţia impulsului moleculei (componenta pe $0X$) în urma ciocnirii este $\Delta P=-mv_{1x}-(+mv_{1x})=-2mv_{1x}$. Între două ciocniri consecutive cu acelaşi perete, o moleculă va parcurge distanţa $2l$ în timpul $\Delta t_1=2l/v_{1x}$. Numărul de ciocniri ale moleculei cu peretele de arie S, în timpul $\Delta t_2>>\Delta t_1$, este dat de raportul $\Delta t_2/\Delta t_1=\Delta t_2(v_{1x}/2l)$. Variaţia totală a impulsului $(\Delta P)_t$, în urma ciocnirii cu peretele a unei singure molecule, în intervalul de timp Δt_2, este:

$$(\Delta P)_t = 2mv_{1x}\Delta t_2 \frac{v_{1x}}{2l} = mv_{1x}{}^2 \frac{\Delta t_2}{l}.$$

Presupunem că în vas există N molecule, având componentele vitezelor pe axa $0x$ notate cu v_{1x}, v_{2x}, ... v_{ix}, ... v_{Nx}. Pe baza ipotezei că moleculele nu interacţionează în nici un fel, urmând raţionamentul de mai sus pentru fiecare moleculă, vom afla contribuţia fiecăreia la variaţia impulsului ca rezultat al ciocnirilor, în timpul Δt_2. Pentru toate moleculele, variaţia impulsului, în timpul Δt_2, este:

$$\sum_i (\Delta P)_t{}^i = \frac{m\Delta t_2}{l}\left(v_{1x}{}^2 + v_{2x}{}^2 + ... + v_{ix}{}^2 + ... + v_{Nx}{}^2\right).$$

Introducând *viteza pătratică medie a componentei vitezei pe direcţia X*, definită prin relaţia:

$$\sqrt{\overline{v_x^2}} = \sqrt{\frac{v_{1x}^2 + v_{2x}^2 + ... + v_{ix}^2 + ... + v_{Nx}^2}{N}}, \qquad (6.1)$$

rezultă că variația totală a impulsului în timpul Δt_2 se poate scrie astfel:

$$\sum_i (\Delta P)_t^i = \frac{m\Delta t_2}{l} N \overline{v_x^2}.$$

Conform legii lui Newton, forța cu care gazul acționează asupra peretelui va fi dată de raportul

$$\frac{\sum_i (\Delta P)_t^i}{\Delta t_2} = F = \frac{mN}{l} \overline{v_x^2}.$$

Această forță este rezultatul efectelor unui număr foarte mare de ciocniri ale moleculelor cu peretele și se înregistrează macroscopic ca presiunea exercitată asupra peretelui de arie *S*, orientată perpendicular pe direcția *OX*:

$$p = \frac{F}{S} = \frac{m}{lS} N \overline{v_x^2}.$$

Introducând volumul ocupat de cele *N* molecule, presiunea gazului capătă expresia

$$p = \frac{N}{V} m \overline{v_x^2} = nm \overline{v_x^2},$$

în care am notat cu n numărul de molecule din unitatea de volum (concentrația de molecule). Am fi ajuns la aceeași expresie, dacă ne-am fi oprit atenția asupra peretelui perpendicular pe axa *OY* sau a celui normal pe *OZ*, ceea ce arată că mișcarea moleculelor este complet dezordonată, fără vreo direcție preferențială, exercitând aceeași presiune în toate direcțiile, în concordanță cu datele experimentale. Ca urmare, putem scrie egalitatea:

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}. \qquad (6.2)$$

Având în vedere relațiile evidente

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \text{ și } \overline{v^2} = \overline{(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2},$$

putem exprima presiunea în funcție de viteza patratică medie a moleculelor, întrucât avem $\overline{v_x^2} = \overline{v^2}/3$:

$$p = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m \overline{v^2} = \frac{2}{3} n \frac{m\overline{v^2}}{2}. \qquad (6.3)$$

Această relație este cunoscută ca *formula fundamentală a teoriei cinetice a gazelor*. În conformitate cu ea, presiunea gazului perfect este numeric egală cu 2/3 din energia cinetică de translație a moleculelor din unitatea de volum a gazului.

BCU "LUCIAN BLAGA" UNIVERSITY LIBRARY

Formula (6.3) ilustrează un exemplu de *lege statistică*, în care presiunea (mărime macroscopică) este exprimată în funcție de valoarea medie (statistică) a energiei cinetice de translație a moleculei (mărime microscopică).

6.2.3. Ecuația de stare a gazului ideal. Viteza termică

Teoria cinetico-moleculară ne-a condus la formula fundamentală (6.3), din care rezultă (cu $n=N/V$):

$$pV = \frac{1}{3} Nm\overline{v^2},$$

dar produsul pV este dat şi de ecuația de stare a gazului ideal, stabilită pe baza datelor experimentale:

$$pV = \nu RT.$$

Pentru aceeaşi cantitate de gaz, la aceeaşi presiune şi acelaşi volum, cele două relații trebuie să fie identice:

$$\frac{1}{3} Nm\overline{v^2} = \nu RT.$$

De aici rezultă că între viteza pătratică medie a moleculelor şi temperatura gazului există o relație bine determinată. Cum masa unei molecule diferă de la un gaz la altul, este mai semnificativ să stabilim o legătură între energia cinetică medie a unei molecule şi temperatură:

$$\frac{2}{3} N \frac{m\overline{v^2}}{2} = \nu RT$$

şi, introducând numărul lui Avogadro, $N_A=N/\nu$, obținem relația cunoscută:

$$\frac{m\overline{v^2}}{2} = \frac{3}{2} kT, \qquad (6.4)$$

în care intervine constanta lui Boltzmann, k, definită prin formula

$$k = \frac{R}{N_A} = \frac{8{,}314\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}}{6{,}022 \times 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}} = 1{,}38 \times 10^{-23}\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}.$$

Din cele de mai sus rezultă că, dacă am putea stabili pe altă cale relația dintre energia cinetică medie a unei molecule şi temperatura gazului, atunci am putea deduce ecuația de stare a gazului ideal din formula fundamentală a teoriei cinetice.

Substituind acum pe (6.4) în (6.3), se obține expresia presiunii în forma:

$$p = nkT, \qquad (6.5)$$

care reprezintă *ecuația termică de stare* a gazului perfect.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Relația între energia cinetică de translație medie a unei molecule, $\overline{\varepsilon_c}$, și temperatura gazului, T,

$$\overline{\varepsilon_c} = \frac{m\overline{v^2}}{2}, \qquad (6.6)$$

permite estimarea valorii vitezei pătratice medii a moleculelor gazului, utilizând date experimentale macroscopice. Din (6.6) rezultă expresia vitezei termice, v_T (sau a vitezei patratice medii, v_{pm}):

$$v_T = v_{pm} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}. \qquad (6.7)$$

Cunoscând pe R,T și μ, putem calcula valoarea vitezei patratice medii.

Făcând o comparație între relația (6.7) și relația $v_s = \sqrt{\gamma RT/\mu}$ (care exprimă viteza sunetului într-un gaz), constatăm că viteza de agitație termică a moleculelor este de același ordin de mărime cu viteza de propagare a sunetului în gazul respectiv la aceeași temperatură. Calculele efectuate pentru T=273 K și masa moleculară variind între 2 și 200, de la elementele cele mai ușoare la cele mai grele, arată că aceste viteze medii au valori între 10^2 și 10^3 m/s, independent de starea de agregare a substanței. Pe de altă parte, undele sonore nu sunt altceva decât o mișcare ordonată a moleculelor, însoțită de o propagare a energiei și impulsului. Mișcarea ordonată este suprapusă mișcării de agitație termică existente în gaz, lichid sau solid. Viteza de propagare a sunetului este comparabilă cu viteza patratică medie evaluată mai sus. De exemplu, în aer viteza medie la 300 K este de 470 m/s, iar viteza sunetului 350 m/s. În cupru, la aceeași temperatură, viteza medie este de 316 m/s, iar viteza undelor elastice longitudinale este de 456 m/s și a celor transversale este de 225 m/s. Aceasta constituie o confirmare indirectă a teoriei cinetico-moleculare, valabile pentru toate substanțele, indiferent de starea lor de agregare.

6.3. Gazul ideal sub acțiunea unui câmp de forțe

Formula fundamentală a teoriei cinetice a gazelor, care ne dă expresia presiunii, a fost stabilită în absența acțiunii vreunei forțe exterioare asupra moleculelor gazului. Prezența câmpului gravitațional, de exemplu, face ca gazul din partea inferioară a vasului să fie supus acțiunii greutății gazului din partea superioară și, ca urmare, presiunea gazului să fie diferită în puncte situate la diferite înălțimi. Același lucru se produce și sub acțiunea unor forțe de altă natură.

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

6.3.1. Formula barometrică

În cele ce urmează, pentru a stabili legea de variație a presiunii cu altitudinea, vom considera o coloană verticală de gaz ideal în echilibru termodinamic la temperatura T şi supus acțiunii câmpului gravitațional (fig. 6.5). Gazul din partea inferioară este comprimat, sub acțiunea greutății gazului din partea superioară şi, ca urmare, presiunea gazului trebuie să fie mai mare la baza coloanei. Acest lucru se constată şi experimental în atmosfera terestră, dar atenție, aerul atmosferic nu este în echilibru termodinamic.

Câmpul gravitațional ce acționează asupra coloanei de gaz este considerat uniform şi caracterizat prin accelerația gravitațională g (egală cu intensitatea câmpului), aceeaşi în tot cuprinsul gazului (se neglijează variația lui g cu altitudinea).

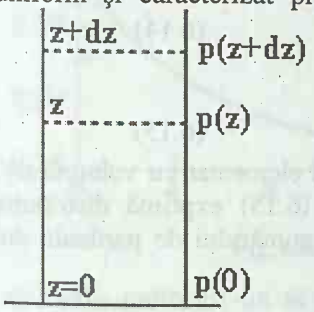


Fig. 6.5

Se ştie că presiunea exrcitată de o coloană de lichid cu densitatea ρ şi înălțimea h este $p=\rho gh$. În cazul coloanei de gaz considerate, această relație ete valabilă numai pentru o diferență de nivel suficient de mică, dz (fig. 6.5), încât densitatea gazului să poată fi considerată constantă. Să notăm cu $p(0)$ presiunea gazului la baza coloanei, pentru $z=0$ şi cu $p(z)$ presiunea gazului la înălțimea z. Aplicând formula fundamentală a hidrostaticii pentru coloana de gaz cu baza la înălțimea z şi cu înălțimea dz, vom putea scrie:

$$p(z+dz)-p(z)=dp=-\rho g dz\,, \tag{6.8}$$

semnul minus indicând scăderea presiunii la creşterea lui z.

Densitatea gazului depinde de z prin intermediul presiunii, aşa cum rezultă din expresia

$$\rho=\frac{\mu p}{RT}\,, \tag{6.9}$$

dedusă din ecuația de stare a gazului ideal.

Înlocuind formula densității (6.9) în (6.8) şi separând variabilele, se obține:

$$\frac{dp}{p}=-\frac{\mu g}{RT}dz\,. \tag{6.10}$$

Prin integrarea ecuației de mai sus între nivelele $z_1=0$ şi $z_2=z$, respectiv $p_1=p(0)=p_0$ (notație) şi $p_2=p(z)$,

$$\int_{p(0)}^{p(z)}\frac{dp}{p}=-\frac{\mu g}{RT}\int_0^z dz\,. \tag{6.11}$$

rezultă:

$$\ln\frac{p(z)}{p(0)} = -\frac{\mu g}{RT}\cdot z, \qquad (6.12)$$

sau:

$$p(z) = p(0)\cdot e^{-\frac{\mu g z}{RT}}. \qquad (6.13)$$

Relația obținută este cunoscută ca *formula barometrică* și permite calcularea presiunii gazului la înălțimea z, în condițiile precizate la început, dacă este cunoscută presiunea la baza coloanei, $p(0)=p_0$.

Formula barometrică se poate scrie și în termeni de concentrație moleculară (sau densitate). Într-adevăr, substituind pe (6.5) în (6.13), se obține:

$$n(z) = n(0)\cdot e^{-\frac{\mu g z}{RT}}, \qquad (6.14)$$

sau

$$dN = n_0\cdot e^{-\frac{\mu g z}{RT}} dV, \qquad (6.15)$$

cu $dN=ndV$ numărul de particule cuprinse în domeniul elementar cu volumul dV, situat la nivelul z, iar $n(0)=n_0$. Relațiile (6.14) și (6.15) exprimă distribuția barometrică, semnificând descreșterea exponențială a numărului de particule din unitatea de volum cu altitudinea.

6.3.2. Distribuția Boltzmann

Utilizând egalitatea $\mu/R=m/k$, expresia (6.14) a distribuției barometrice devine:

$$n(z) = n(0)\cdot e^{-\frac{mgz}{kT}} = n_0\cdot e^{-\frac{E_{pg}(z)}{kT}}, \qquad (6.16)$$

cu $E_{pg}(z)=mgz$ energia potențială gravitațională a particulei de masă m, la nivelul z.

Formula de mai sus se generalizează pentru un câmp de forțe conservativ oarecare, devenind expresia distribuției Boltzmann:

$$n = n_0\cdot e^{-\frac{E_p}{kT}}, \qquad (6.17)$$

permițând calcularea fracțiunii de molecule, n/n_0, care au energia potențială E_p, fiind în echilibru termic la temperatura T.

Distribuția Boltzmann poate fi exprimată prin relațiile:

$$dN(\vec{r}) = n_0\cdot e^{-\frac{E_p(\vec{r})}{kT}} dV, \qquad (6.18)$$

$$\frac{dn(\vec{r})}{n} = A\cdot\exp\left(-\frac{E_p(\vec{r})}{kT}\right), \qquad (6.19)$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde $dN(\vec{r})$ şi $dn(\vec{r})$ reprezintă numărul, respectiv concentraţia de molecule din elementul de volum centrat pe punctul cu vectorul de poziţie $\vec{r}$, iar A este o constantă care se determină din condiţia ca integrala membrului drept din (6.19) să fie egală cu 1 (condiţia de normare, § 6.4.1).

Distribuţia Boltzmann (relaţia 6.17), care este reprezentată grafic în figura 6.6, este rezultatul acţiunii a doi factori: câmpul de forţe conservativ (în particular, cel gravitaţional), exprimat prin energia potenţială, şi agitaţia termică (măsurată de energia cinetică a particulei). Acest lucru se înţelege foarte bine dacă ne referim la câmpul gravitaţional, pentru două cazuri limită: când energia cinetică este zero şi când energia potenţială este zero.

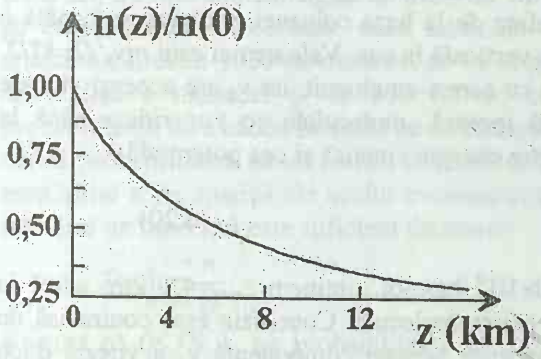


Fig. 6.6

În primul caz, anularea energiei cinetice, la T=0 K, înseamnă anularea exponenţialei din relaţia (6.16), ceea ce ne spune că nici o moleculă nu se poate afla la o înălţime z>0, toate particulele fiind la nivelul z=0. În cazul al doilea, anularea energiei potenţiale este echivalentă cu a considera g=0, deci la orice înălţime, moleculele au energia potenţială egală cu zero. Probabilitatea de a găsi o moleculă într-un anumit volum elementar este aceeaşi în tot cuprinsul gazului şi funcţia $n(z)$ este o constantă. Schimbarea distribuţiei Boltzmann în distribuţia uniformă din figura 6.7 (pentru un gaz în echilibru termic, având volumul V) s-a produs prin reducerea la unitate a factorului lui Boltzmann (exponenţiala din relaţia 6.17).

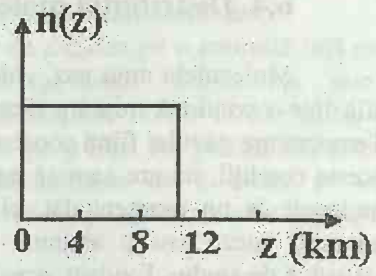


Fig. 6.7

Factorul lui Boltzmann are o valabilitate mult mai generală, nu numai în cazul moleculelor distribuite în câmp gravitaţional. Dacă în locul unei molecule dintr-un gaz în echilibru termic, vom considera un subsistem (o particulă macroscopică formată din mai multe molecule) în echilibru termic cu un sistem cu care se află în contact, vom ajunge la acelaşi rezultat. Exemplul cel mai cunoscut este fenomenul de *mişcare browniană* în care particulele de polen sau gummigut sunt grupări relativ mari de molecule în echilibru termic cu lichidul în care se află. Dacă acest sistem este supus unui câmp gravitaţional, particulele în suspensie se distribuie în înălţime conform legii de distribuţie a lui Boltzmann.

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Verificarea a fost făcută de J. Perrin, care a reuşit să măsoare pe această cale numărul lui Avogadro, obţinând valori concordante cu cele obţinute pe alte căi.

Distribuţia Boltzmann conduce la concluzia că moleculele unui gaz în echilibru termic nu pot avea toate aceeaşi viteză. De fapt, noi am făcut această ipoteză când am introdus viteza patratică medie. Să presupunem că o coloană de gaz ideal, ale cărui molecule nu se ciocnesc între ele, se află în echilibru termic la temperatura T şi este supusă acţiunii unui câmp gravitaţional caracterizat prin acceleraţia g. Prin ciocnire cu suprafaţa de la baza coloanei, moleculele capătă o viteză cu componenta v_z orientată pe verticală în sus. Valoarea ei este $mv_z^2/2=kT/2$, în care T este temperatura suprafeţei cu care s-au ciocnit, iar v_z are aceeaşi valoare pentru toate moleculele. În această ipoteză, moleculele se vor ridica până la înălţimea z_{max} dată de egalitatea dintre energia cinetică şi cea potenţială:

$$z_{\max} = \frac{v_z^2}{2g} = \frac{kT}{2mg} = \frac{RT}{2\mu g}. \qquad (6.20)$$

Considerând aici T=300 K şi μ=30×10^{-3} kg/mol, obţinem z_{max}≈4,1 km, adică la înălţimi mai mari de 4,1 km nu ar exista molecule. Concluzia este contrazisă de experienţă. Dacă toate moleculele ar avea aceeaşi componentă v_z a vitezei după ciocnirea cu baza coloanei, pe măsură ce se ridică, energia lor cinetică se transformă în energie potenţială şi ca urmare temperatura gazului ar trebui să scadă cu aproximativ 75 K/km, atingând temperatura 0 K la 4,1 km. Şi această concluzie este greşită, fiind în contradicţie cu ipoteza echilibrului termic. Contradicţiile dispar dacă admitem că moleculele au viteze diferite, cele mai rapide ajungând la înălţimi mai mari.

6.4. Distribuţia moleculelor după viteze

Moleculele unui gaz, chiar când acesta este în echilibru termodinamic, se află într-o continuă mişcare dezordonată, schimbându-şi mereu poziţia şi viteza. Temperatura gazului fiind constantă, numai viteza termică va rămâne constantă. În aceste condiţii, nu are sens să ne propunem să aflăm precis viteza şi poziţia unei molecule la un moment dat, ci numai probabilitatea ca o moleculă să aibă o anumită viteză sau o anumită poziţie. Aceasta înseamnă să utilizăm metoda statistică de studiu. Evident, această metodă se foloseşte în orice împrejurare, când trebuie să facem o apreciere globală asupra unui fenomen rezultat al unui număr mare de evenimente. Legile statistice care guvernează un ansamblu format dintr-un număr mare de elemente (atomi, molecule etc.) nu sunt determinate de comportarea elementelor individuale, ci de prezenţa numărului foarte mare de elemente.

6.4.1. Probabilități. Valori medii. Funcții de distribuție

Pentru fixarea regulilor ce intervin în calculul probabilităților, se poate lua ca exemplu ilustrator aruncarea zarului perfect cubic, a monedei perfect simetrice, sau extragerea bilelor dintr-o urnă (vezi cap. 7). Aruncând o dată o monedă, probabilitatea de a cădea pe o anumită față este de 1/2, dar aruncând moneda de două ori, nu mai suntem siguri că moneda va cădea o dată pe o față și a doua oară pe cealaltă față. În schimb, dacă aruncăm moneda de 1000 de ori, sau dacă aruncăm simultan 1000 de monede, se va obține cu foarte bună precizie de 500 de ori o față a monedei și de 500 de ori cealaltă față. Deci putem spune că probabilitatea de a cădea moneda pe o anumită față este 500/1000=1/2. Încât putem defini probabilitatea ca un anume eveniment întâmplător să aibă loc, prin raportul numărului n de apariții ale acelui eveniment și numărul total N de încercări, când numărul de încercări este suficient de mare:

$$\mathcal{P}=\lim_{N\to\infty}\frac{n}{N}. \qquad (6.21)$$

Rezultă că $0\leq\mathcal{P}\leq 1$, iar probabilitatea ca acel eveniment să nu aibă loc este $(N-n)/N=1-\mathcal{P}$.

Să presupunem că aruncăm de un număr mare de ori o pereche de monede sau de zaruri. Comportarea unei monede nu este influențată de comportarea celeilalte. Deci aparițiile uneia dintre fețele A sau B ale monedei sunt evenimente independente. Prin urmare, probabilitatea de a obține o anumită față pentru ambele monede va fi dată de produsul probabilităților independente $(1/2)\cdot(1/2)=1/4$. Dacă aruncăm N monede, atunci probabilitatea de a cădea toate pe aceeași față este $(1/2)^N$. Aceasta este *regula de înmulțire a probabilităților independente*.

În cazul aruncării zarului, probabilitatea de a cădea pe o anumită față este 1/6. Care este probabilitatea de a cădea fie pe fața "cinci", fie pe fața "șase"? Această probabilitate va fi dată de suma probabilităților: (1/6)+ (1/6)= (2/6). În cazul unei monede, probabilitatea de a cădea fie pe o față, fie pe cealaltă este o certitudine: (1/2)+(1/2)=1. Pentru un zar, probabilitatea de a cădea pe una (oarecare) din cele 6 fețe este de asemenea o certitudine. Aceasta este regula de compunere a probabilităților incompatibile.

Dacă evenimentul întâmplător (aleator) este caracterizat printr-o mărime fizică ce ia o anumită valoare, acea mărime fizică se numește *variabilă aleatorie*. De exemplu, măsurând înălțimea celor N persoane dintr-un anumit colectiv, constatăm că N_1 au înălțimea h_1, N_2 au înălțimea h_2, etc. Înălțimea medie se calculează efectuând medierea statistică:

$$\bar{h}=\frac{N_1h_1+N_2h_2+\ldots+N_kh_k}{N}, \qquad (6.22)$$

unde $N_1+N_2+....N_k=N$.

Dacă numărul N este foarte mare, atunci putem utiliza calculul probabilităților, scriind pe $\overline{h}$ sub forma:

$$\overline{h}=\mathcal{P}_1h_1+\mathcal{P}_2h_2+...+\mathcal{P}_kh_k, \qquad (6.23)$$

în care am introdus probabilitățile conform definiției. Așadar, valoarea medie a lui h se va exprima prin suma:

$$\overline{h}=\sum_i \mathcal{P}_ih_i. \qquad (6.24)$$

Dacă dorim să știm mai mult decât valoarea medie a înălțimii persoanelor din colectivitatea studiată, putem analiza distribuția persoanelor după înălțime. În același mod se pune problema distribuției moleculelor unui gaz după viteză. Ne propunem să aflăm numărul de molecule ΔN care au viteza între v și v+Δv. Acest număr va fi proporțional cu intervalul Δv:

$$\Delta N = const\cdot \Delta \mathrm{v},$$

dar constanta de proporționalitate este dependentă de viteză. Pentru același interval de viteză Δv, numărul de molecule va fi foarte mic la viteze mici și la viteze mari, intuitiv apreciind că există puține molecule cu viteze foarte mici sau foarte mari. Deci se poate scrie:

$$\Delta N \propto f(\mathrm{v})\cdot \Delta \mathrm{v}.$$

În plus, este evident că numărul de molecule cu viteza între v și v+Δv va fi cu atât mai mare, cu cât numărul total de molecule, N, este mai mare. Astfel, vom avea:

$$\Delta N = N\cdot f(\mathrm{v})\cdot \Delta \mathrm{v}, \qquad (6.25)$$

sau

$$\frac{\Delta N}{N}=f(\mathrm{v})\cdot \Delta \mathrm{v}, \qquad (6.26)$$

exprimând probabilitatea ca o moleculă să aibă viteza între v și v+Δv. Funcția f(v) se numește *funcție de distribuție* sau *densitate de probabilitate*, întrucât satisface egalitatea

$$f(\mathrm{v})=\frac{\Delta N}{N} \text{ pentru } \Delta \mathrm{v}=1.$$

Trecând la limită, pentru intervale mici de viteză, în care se află totuși un număr mare de molecule, putem scrie relația (6.26) sub forma:

$$\frac{dN}{N}=f(\mathrm{v})\cdot d\mathrm{v}, \qquad (6.27)$$

putându-i-se aplica regulile calculului diferențial.

Pe baza acestei relații și a definiției de tipul (6.24), valoarea medie a vitezei moleculelor se poate calcula nu prin însumare, ci prin integrare.

Principala problemă a fizicii statistice este determinarea formei explicite a funcției de distribuție, care trebuie să îndeplinească condiția de normare: adică

BCU IASI CENTRALA UNIVERSITARA LIBRARY

probabilitatea ca o moleculă să aibă viteza cuprinsă între zero şi infinit trebuie să fie egală cu 1 (probabilitatea evenimentului certitudine):

$$\int_0^N \frac{dN}{N} = \int_0^\infty f(v)dv = 1. \qquad (6.28)$$

6.4.2. Distribuţia moleculelor după o componentă a vitezei

Am văzut că distribuţia barometrică şi alte fapte experimentale ne conduc la ipoteza că moleculele unui gaz în echilibru termic au viteze diferite. Numărul mare de molecule în unitatea de volum ne permite utilizarea metodelor statistice sau a cunoştinţelor noastre de teoria probabilităţilor. Ne propunem deci să aflăm *probabilitatea ca o moleculă să aibă componenta vitezei pe OX cuprinsă în intervalul* v_x *şi* v_x+dv_x. Dacă se cunoaşte funcţia de distribuţie $f(v_x)$, această probabilitate se exprimă prin relaţia:

$$\frac{dN}{N} = f(v_x)\cdot dv_x, \qquad (6.29)$$

care are o formă analoagă pentru celelalte componente. Să considerăm acum în spaţiul vitezelor un sistem de axe rectangulare $0V_x$, $0V_y$, $0V_z$. Numărul dN de molecule, din numărul total N, având componentele vitezei cuprinse respectiv între v_x şi v_x+dv_x, v_y şi v_y+dv_y, v_z şi v_z+dv_z, se caracterizează prin vectorul viteză orientat astfel încât extremitatea lui se află în domeniul elementar de "volum" $d\omega=dv_x\cdot dv_y\cdot dv_z$. Moleculele care au componentele vitezei cuprinse în aceste intervale pot fi reprezentate în *spaţiul vitezelor* prin puncte situate în interiorul domeniului elementar considerat (fig. 6.8).

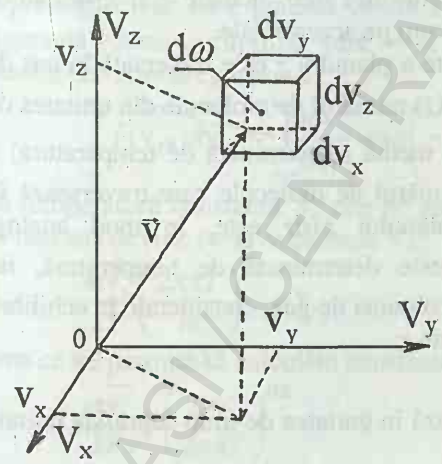


Fig. 6.8

Forma explicită a funcţiei de distribuţie $f(v_x)$ a fost stabilită prin mai multe metode, mai mult sau mai puţin riguroase. Noi vom urma o cale simplă, mai puţin riguroasă, însă mai intuitivă, căutând o funcţie $f(v_z)$ care să fie compatibilă cu distribuţia barometrică într-o coloană de gaz în echilibru termic. Pentru simplificare, vom lua în considerare numai mişcarea moleculelor pe direcţia verticală OZ şi vom neglija ciocnirile între molecule. O moleculă care părăseşte planul $z=0$ cu viteza v_{z0} va urca până la înălţimea $z=v_{z0}^2/2g$ şi apoi va cădea spre sol, atingând planul $z=0$ şi în urma unei ciocniri elastice se va ridica la aceeaşi înălţime. Dacă toate moleculele

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARY LIBRARY

gazului ar părăsi planul z=0 cu aceeaşi viteză v_{z0}, atunci densitatea gazului ar deveni zero deasupra înălţimii $z=v_{z0}^2/2g$. În aceleaşi condiţii, temperatura gazului ar scădea liniar cu înălţimea, atingând 0 K la înălţimea z dată, unde moleculele au viteza zero. Aceste concluzii fiind în contradicţie cu experienţa, rezultă că moleculele trebuie să părăsească planul z=0 cu viteze diferite.

Să notăm cu $f(v_{z0})\cdot dv_{z0}$ probabilitatea ca o moleculă din planul z=0 să aibă componenta vitezei pe axa Z cuprinsă între v_{z0} şi $v_{z0}+dv_{z0}$.

Numărul de molecule din unitatea de volum, care au viteza în acest interval este $dn=n(0)\cdot f(v_{z0})dv_{z0}$. Numărul de molecule care părăsesc *suprafaţa cu aria unitate* din planul z=0, în *unitatea de timp,* având viteza în intervalul dintre v_{z0} şi $v_{z0}+dv_{z0}$, este:

$$dN = dn \cdot v_{zo} = n(0) \cdot f(v_{zo}) \cdot v_{zo} \cdot dv_{zo}, \qquad (6.30)$$

în care $n(0)$ este numărul de particule din unitatea de volum la nivelul z=0, iar v_{z0} este numeric egal cu distanţa parcursă de molecule în unitatea de timp.

Acest grup de molecule se va ridica până la înălţimile cuprinse între $z=v_{z0}^2/2g$ şi $z+dz=(v_{z0}+dv_{z0})^2/2g$. Dintre toate moleculele care pleacă din planul z=0, unele vor depăşi planul $z+dz$, unele nu vor ajunge nici la planul z, iar altele, în număr dN, vor depăşi planul z şi se vor întoarce înainte de a atinge planul $z+dz$. Diferenţa dintre numărul de molecule care traversează (în sus) suprafaţa unitate a planului z în unitatea de timp şi numărul de molecule care traversează (tot în sus) suprafaţa de arie unitate a planului $z+dz$ în unitatea de timp ne dă numărul de molecule care se ridică până la înălţimile cuprinse între planele z şi $z+dz$, adică tocmai numărul dN, pe care îl vom evalua acum pe această cale.

În unitatea de timp, suprafaţa unitate a planului z este traversată în sus de $n(z)\cdot \overline{v_z}(z)$ molecule, în care am notat cu $n(z)$ numărul de molecule din unitatea de volum la înălţimea z şi cu $\overline{v_z}(z)$ o viteză medie (determinată de temperatură) a moleculelor la nivelul aceluiaşi plan z. Numărul de molecule care traversează în unitatea de timp suprafaţa unitate a planului $z+dz$ este, în mod analog, $n(z+dz)\cdot \overline{v_z}(z+dz)$. Dar viteza medie este determinată de temperatură, iar temperatura este aceeaşi pe toată înălţimea coloanei de gaz, considerate în echilibru termic. Rezultă că viteza medie nu depinde de z:

$$\overline{v_z}(z+dz) = \overline{v_z}(z) = \overline{v_z}.$$

Numărul de molecule care traversează în unitatea de timp suprafaţa unitate a planului z, dar nu ating planul $z+dz$, va fi:

$$dN = [n(z) - n(z+dz)]\cdot \overline{v_z}. \qquad (6.31)$$

Observăm că în paranteză avem diferenţiala, cu semn schimbat, a funcţiei $n(z)$. Utilizând relaţia (6.14), obţinem forma explicită a diferenţialei:

$$dn(z) = -n(0)\frac{mg}{kT}\cdot\exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right)dz\,, \qquad (6.32)$$

care, prin înlocuire în relația (6.31), dă

$$dN = n(0)\frac{mg}{kT}\cdot\overline{v_z}\exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right)dz\,. \qquad (6.33)$$

Relația obținută exprimă acelaşi număr de molecule ca şi relația (6.30), adică numărul de molecule care, în planul z=0, au viteza cuprinsă între v_{z0} şi $v_{z0}+dv_{z0}$. Prin egalarea lor rezultă:

$$n(0)\cdot f(v_{z0})\cdot v_{z0}\cdot dv_{z0} = n(0)\frac{mg}{kT}\cdot\overline{v_z}\cdot\exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right)dz\,. \qquad (6.34)$$

Ținând cont de expresia legii conservării energiei, $mgz=mv_{z0}^2/2$, pe care o diferențiem, $mg\cdot dz=mv_{z0}\cdot dv_{z0}$, relația (6.51) ia forma:

$$f(v_{z0}) = \frac{m\overline{v_z}}{kT}\cdot\exp\left(-\frac{mv_{z0}^2}{2kT}\right). \qquad (6.35)$$

Astfel am obținut forma explicită a *densității de probabilitate* sau a *funcției de distribuție* $f(v_{z0})$ pe care o căutam. Singura mărime nedefinită precis inclusă în expresia funcției de distribuție $f(v_{z0})$ este viteza medie $\overline{v_z}$. Noi am introdus-o doar ca mărime determinată numai de temperatura gazului, fără a preciza relația concretă între aceasta şi temperatură. Determinarea constantei din fața exponențialei se face punând condiția de normare. O moleculă oarecare are cu siguranță viteza v_z cuprinsă între $-\infty$ şi $+\infty$, deci probabilitatea de a avea viteza în acest interval este egală cu 1:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(v_{z0})dv_{z0} = \int_{-\infty}^{+\infty}\frac{m\overline{v_z}}{kT}\cdot\exp\left(-\frac{mv_{zo}^2}{2kT}\right)dv_{zo}\,. \qquad (6.36)$$

La temperatură constantă, v_z este de asemenea o mărime constantă, deci integrala de mai sus devine (vezi Supliment VI):

$$\frac{m\overline{v_z}}{kT}\left(\frac{2\pi kT}{m}\right)^{1/2} = 1,$$

ceea ce ne permite să calculăm constanta din expresia funcției de distribuție:

$$\frac{m\overline{v_z}}{kT} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}$$

şi astfel, probabilitatea ca o moleculă să aibă viteza cuprinsă între v_{z0} şi $v_{z0}+dv_{z0}$ ia forma

$$f(v_{z0})\cdot dv_{z0} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}\cdot\exp\left(-\frac{mv_{z0}^2}{2kT}\right)dv_{z0}\,. \qquad (6.37)$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Condițiile inițiale simplificatoare nu limitează generalitatea rezultatului. Ciocnirile între molecule, pe care le-am neglijat, nu modifică distribuția vitezelor. În urma ciocnirilor a două molecule de mase egale, se produce doar un schimb de viteze, ca și cum cele două molecule și-ar schimba locul. De aceea, cu toate că expresia obținută pentru funcția de distribuție se referă la planul z=0, ea este valabilă *pentru orice înălțime z.*

Vitezele moleculare fiind distribuite teoretic între $v_z=0$ și $v_z=\infty$, putem explica atât faptul că atmosfera nu se termină brusc la o anumită înălțime, cât și mecanismul prin care temperatura gazului rămâne aceeași la o înălțime dată. Moleculele care ajung foarte sus pierd energie cinetică, temperatura scade, dar acestea sunt moleculele care au plecat de jos cu energia cinetică cea mai mare. În schimb, jos rămân moleculele cu energie cinetică mică. Moleculele care au urcat, la coborâre câștigă energie cinetică și prin aceasta compensează lipsa de energie cinetică a moleculelor de jos. Astfel se realizează echilibrul termic.

6.4.3. Distribuția Maxwell. Viteze medii

În paragraful anterior am stabilit forma funcției de distribuție a moleculelor după componentele vitezelor pe direcția *OZ*. Această relație s-a dedus neluând în considerație mișcarea moleculelor în planul XOY, paralel cu suprafața Pământului. Prin aceasta nu am restrâns valabilitatea rezultatului, fapt dovedit de concordanța cu experiența. De fapt, una dintre ipotezele de bază utilizate de Maxwell în demonstrarea legii de distribuție este tocmai presupunerea că vitezele moleculare au o distribuție independentă a componentelor lor pe cele trei direcții. Deci distribuția după componentele vitezelor pe direcția *OZ* este independentă de distribuția componentelor vitezelor pe direcțiile *OX* și *OY*. În consecință, pentru cele trei direcții putem scrie:

$$f(v_x)\cdot dv_x = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}\cdot\exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right)dv_x$$

$$f(v_y)\cdot dv_y = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}\cdot\exp\left(-\frac{mv_z^2}{2kT}\right)dv_y\,. \qquad (6.38)$$

$$f(v_z)\cdot dv_z = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}\cdot\exp\left(-\frac{mv_z^2}{2kT}\right)dv_z$$

Reprezentarea grafică a tipului de funcții din (6.38) este dată în figura 6.9. Curba prezintă un maxim pentru $v_x=0$ și tinde la zero pentru $v_x\to\pm\infty$. Probabilitatea ca o moleculă să aibă componenta pe direcția *X* a vitezei cuprinsă între v_x și v_x+dv_x, egală cu

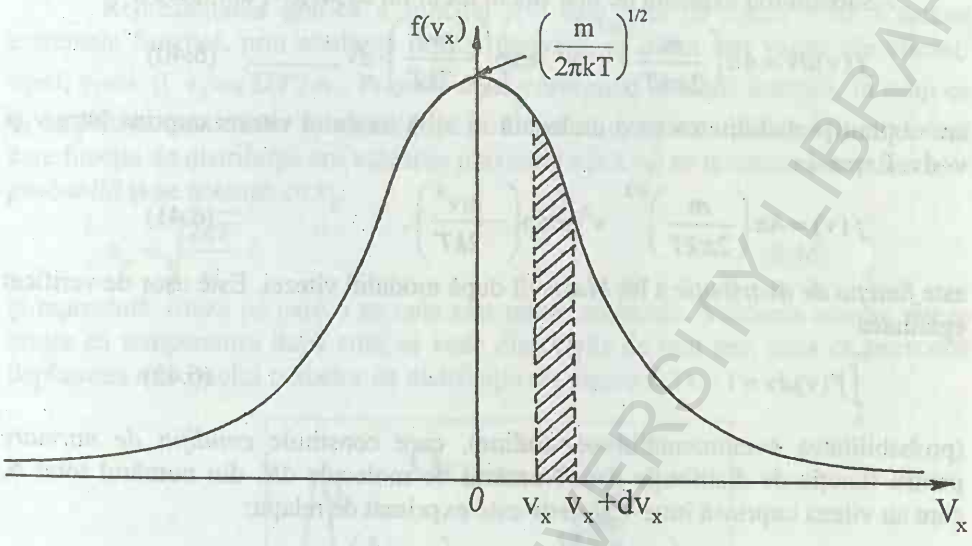


Fig. 6.9

$$\frac{dN}{N} = f(\mathrm{v}_x) \cdot d\mathrm{v}_x,$$

este reprezentată prin aria haşurată cuprinsă între v_x şi $\mathrm{v}_x+d\mathrm{v}_x$. În acest sens, funcţia $f(\mathrm{v}_x)$ are semnificaţia unei densităţi unidimensionale de probabilitate.

Dacă dorim să aflăm probabilitatea ca o moleculă să aibă extremitatea vectorului viteză în interiorul domeniului de "volum" $d\omega$ (fig. 6.8), trebuie să scriem probabilitatea ca aceeaşi moleculă să aibă *simultan* componentele vitezei în intervalele (v_x, $\mathrm{v}_x+d\mathrm{v}_x$), ($\mathrm{v}_y$, $\mathrm{v}_y+d\mathrm{v}_y$) şi ($\mathrm{v}_z$, $\mathrm{v}_z+d\mathrm{v}_z$). Aceste probabilităţi fiind independente, conform ipotezei lui Maxwell, probabilitatea căutată va fi dată de produsul lor:

$$f(\mathrm{v}_x)d\mathrm{v}_x \cdot f(\mathrm{v}_y)d\mathrm{v}_y \cdot f(\mathrm{v}_z)d\mathrm{v}_z = F(\mathrm{v}_x, \mathrm{v}_y, \mathrm{v}_z)d\mathrm{v}_x d\mathrm{v}_y d\mathrm{v}_z =$$
$$= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{m\mathrm{v}^2}{2kT}\right) \cdot d\mathrm{v}_x d\mathrm{v}_y d\mathrm{v}_z \qquad (6.39)$$

Dacă dorim să aflăm probabilitatea ca o moleculă să aibă modulul vitezei cuprins între v şi v+dv (oricare ar fi orientarea vectorului viteză), atunci nu mai este necesar să ţinem cont de distribuţia după componentele vitezei. Toate moleculele care au viteza în intervalul (v, v+dv) sunt reprezentate în spaţiul vitezelor prin puncte figurative ce coincid cu extremităţile „vectorilor de poziţie" cu modulul cuprins între v şi v+dv; ele sunt cuprinse într-o pătură sferică elementară delimitată de razele v şi v+dv, cu volumul

$$d\omega = 4\pi \mathrm{v}^2 \cdot d\mathrm{v}.$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Substituind expresia de mai sus în locul lui $dv_x dv_y dv_z$ din (6.39):

$$f(v)dv = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot v^2 \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \cdot dv\,, \qquad (6.40)$$

am obținut probabilitatea ca o moleculă să aibă modulul vitezei cuprins între v și v+dv. Expresia

$$f(v) = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot v^2 \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right), \qquad (6.41)$$

este *funcția de distribuție* a lui *Maxwell* după modulul vitezei. Este ușor de verificat egalitatea

$$\int_0^\infty f(v)dv = 1 \qquad (6.42)$$

(probabilitatea evenimentului certitudine), care constituie *condiția de normare* pentru funcția de distribuție $f(v)$. Numărul de molecule dN, din numărul total N, care au viteza cuprinsă între v și v+dv este exprimat de relația:

$$dN = N \cdot f(v)dv = 4\pi N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot v^2 \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \cdot dv\,, \qquad (6.43)$$

care este valabilă și pentru n (numărul de particule din unitatea de volum).

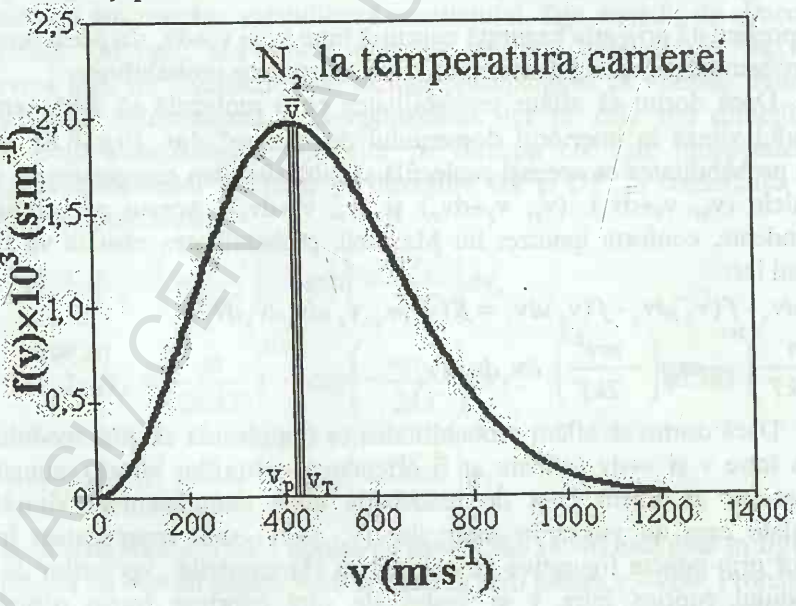


Fig. 6.10

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Reprezentarea grafică a funcției $f(v)$ este dată în figura 6.10. Căutând extremele funcției, prin anularea primei derivate, se obțin trei valori ale vitezei: $v_1=0$; $v_2=\infty$ și $v_3=\sqrt{2kT/m}$. Primele două corespund anulării funcției, în timp ce v_3 dă poziția maximului funcției (după cum indică derivata a doua). Viteza pentru care funcția de distribuție are valoarea maximă (adică v_3) se numește *viteza cea mai probabilă* și se notează cu v_p:

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \qquad (6.44)$$

și reprezintă viteza pe care o au cele mai multe molecule. Valoarea acestei viteze crește cu temperatura după cum se vede din relația de mai sus, ceea ce provoacă deplasarea maximului curbelor de distribuție din figura 6.11.

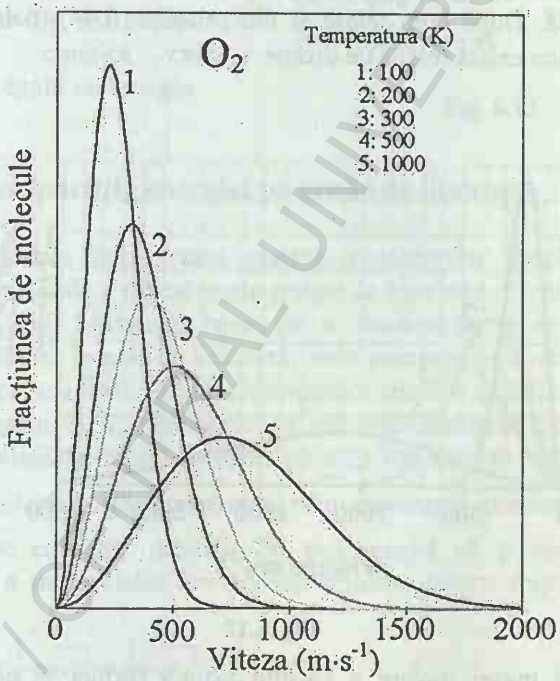


Fig. 6.11

Viteza medie, $\overline{v}$, se calculează, conform definiției, cu ajutorul relației

$$\overline{v} = \frac{1}{N}\int_0^\infty v \cdot dN(v) = \int_0^\infty v \cdot f(v)dv = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\int_0^\infty v^3 \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)dv,$$

care, apelând la integralele din Supliment VI, conduce la expresia:

$$\overline{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \approx 1{,}128 \cdot v_p . \qquad (6.45)$$

Viteza medie este cu aproximativ 13 % mai mare decât viteza cea mai probabilă şi prezintă aceeaşi dependenţă de temperatura şi de masa moleculei.

Utilizând aceeaşi modalitate de calcul pentru media lui v^2:

$$\overline{v^2} = \int_0^\infty v^2 \cdot f(v)dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_0^\infty v^4 \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv ,$$

regăsim expresia *vitezei pătratice medii*:

$$v_{pm} = v_T = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \approx 1{,}225 \cdot v_p , \qquad (6.46)$$

ceea ce ne spune că viteza termică este cu aproximativ 22 % mai mare decât viteza cea mai probabilă. După cum reiese şi din relaţiile (6.44)-(6.46), între cele trei viteze caracteristice există relaţia de ordine $v_p < \overline{v} < v_T$.

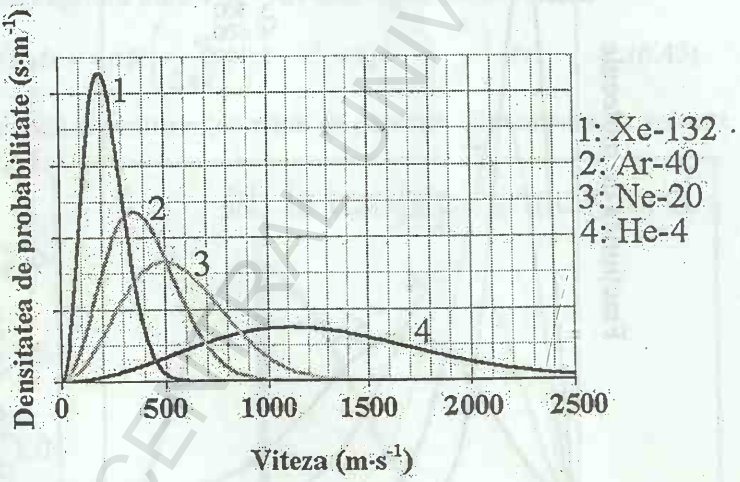


Fig. 6.12

Influenţa masei molare a gazului asupra formei şi poziţiei funcţiei de distribuţie Maxwell este ilustrată în figura 6.12.

În anumite aplicaţii, este utilă *forma redusă a funcţiei de distribuţie*, care se obţine introducând viteza redusă, *u*, definită prin relaţia:

$$u = \frac{v}{v_p} = \sqrt{\frac{mv^2}{2kT}} . \qquad (6.47)$$

Cu aceasta, distribuţia (6.43) ia forma:

BCU "I. CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\frac{dN}{N} = f(u)du = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot u^2 \cdot e^{-u^2} du \qquad (6.48)$$

Deoarece u^2 reprezintă pătratul raportului dintre energia cinetică şi produsul kT, *funcţia de distribuţie sub formă redusă* (fig. 6.13) redă distribuţia moleculelor indiferent de masă şi temperatură, adică are o formă universală. Este interesant de observat că maximul funcţiei de distribuţie în forma redusă (u=1) se obţine când energia cinetică a moleculelor este egală cu energia caracteristică kT.

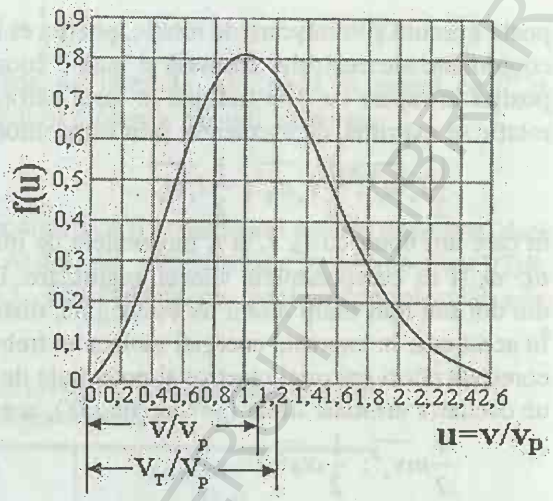


Fig. 6.13

6.4.4. Echipartiţia energiei pe grade de libertate

Neconcordanţa între teoria clasică a căldurilor specifice (molare) şi rezultatele experimentale a ridicat unele semne de întrebare privind validitatea legii de distribuţie a lui Maxwell, ceea ce a determinat o serie de verificări experimentale directe. În cele ce urmează, vom prezenta pe scurt teoria cinetică a căldurilor specifice, evidenţiind cauzele neconcordanţelor amintite.

În paragraful 6.2.2. am admis, în virtutea caracterului haotic al mişcării moleculelor, că vitezele pătratice medii pe cele trei direcţii sunt egale între ele: $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$ (rel. 6.2), fapt confirmat prin măsurarea presiunii pe suprafeţele perpendiculare pe cele trei direcţii. De aici rezultă că şi energia cinetică de translaţie medie a moleculelor are aceeaşi valoare pentru mişcarea pe cele trei direcţii:

$$\frac{1}{2}m\overline{v_x^2} = \frac{1}{2}m\overline{v_y^2} = \frac{1}{2}m\overline{v_z^2} = \frac{1}{2}kT, \qquad (6.49)$$

ultima egalitate fiind o consecinţă a relaţiei (6.4). Aceasta ne spune că *energia cinetică medie de translaţie se distribuie în mod egal pe cele trei moduri de mişcare a moleculelor, cu alte cuvinte pe cele trei grade de libertate ale moleculelor.* Numărul gradelor de libertate este dat de numărul coordonatelor care fixează poziţia moleculei în spaţiu. Pentru o moleculă monoatomică, considerată punct material, sunt suficiente 3 coordonate. Dar o moleculă cu mai mulţi atomi

BCU CLUJ UNIVERSITY LIBRARY

poate executa şi o mişcare de rotaţie, poziţia ei în spaţiu fiind determinată de cele 3 coordonate ale centrului de masă şi încă 3 coordonate (3 unghiuri), care îi fixează poziţia în raport cu cele trei axe în jurul cărora se poate roti. Energia cinetică de rotaţie se exprimă, de asemenea, prin suma unor termeni pătratici:

$$\frac{1}{2}I_x\overline{\omega_x^2};\ \frac{1}{2}I_y\overline{\omega_y^2};\ \frac{1}{2}I_z\overline{\omega_z^2}, \tag{6.50}$$

în care am notat cu I_x, I_y şi I_z momentele de inerţie în raport cu cele trei axe şi cu ω_x, ω_y şi ω_z componentele vitezei unghiulare. Dar, în general, o moleculă formată din doi sau mai mulţi atomi nu este rigidă, distanţa dintre atomi putând să varieze. În acest caz, în expresia energiei moleculei trebuie să includem şi termenii pătratici corespunzători energiei cinetice şi potenţiale de vibraţie. Reprezentând molecula ca un oscilator armonic liniar (pe direcţia OX), aceşti termeni au expresiile

$$\frac{1}{2}m\overline{v_x^2};\ \frac{1}{2}\alpha\overline{x^2}, \tag{6.51}$$

unde α este constanta cvasielastică ($f=-\alpha x$).

Cum *energia cinetică medie* pe un grad de libertate este $(1/2)kT$, iar *energia potenţială medie* este egală cu energia cinetică medie a oscilatorului, rezultă că *energia totală medie* a oscilatorului (egală cu suma dintre energia cinetică şi energia potenţială) trebuie să fie $(1/2)kT+(1/2)kT=kT$.

Teorema echipartiţiei energiei pe grade de libertate, în virtutea căreia energia medie a unui sistem în echilibru la temperatura T este dată de produsul dintre numărul gradelor de libertate şi mărimea $(1/2)kT$, poate fi demonstrată plecând de la legea de distribuţie a moleculelor după energii. Calculând valoarea medie a oricărui termen pătratic independent din expresia energiei unei particule, se constată că acesta este $(1/2)kT$. Aşadar, în expresia energiei medii a oscilatorului liniar fiind prezenţi doi termeni patratici, energia cinetică şi energia potenţială, rezultă că energia medie a oscilatorului este kT.

6.4.5. Căldura specifică (molară) a gazelor

Rezultatele experimentale, obţinute cu metodele descrise în capitolul al doilea şi prezentate în tabelul 6.1, atrag atenţia prin valorile aproape identice ale căldurii molare la volum constant pentru gazele ale căror molecule conţin acelaşi număr de atomi. Ca urmare, pentru a calcula căldura molară a unui gaz, vom fi obligaţi să luăm în considerare structura moleculelor, care nu mai pot fi considerate puncte materiale. Având în vedere relaţia termodinamică $C_V=\mathrm{d}U/\nu\mathrm{d}T$, trebuie să evaluăm, în primul rând, energia internă a gazului.

Dacă notăm cu $\overline{E}$ energia medie a unei molecule, atunci energia internă a gazului va fi

$$U = \nu \cdot N_A \cdot \overline{E} = \nu \cdot N_A \cdot \frac{i}{2} kT = \frac{i}{2} \nu RT , \qquad (6.52)$$

considerând că molecula are i grade de libertate. Derivând în raport cu T şi împărţind la ν, se obţine expresia căldurii molare a gazului, de forma:

$$C_V = \frac{i}{2} R . \qquad (6.53)$$

Moleculele unui gaz monoatomic pot fi considerate puncte materiale, deci având numai 3 grade de libertate. Astfel, din ultima relaţie se obţine $C_V=(3/2)R$. După cum se vede din tabelul 6.1, concordanţa cu datele experimentale este suficient de bună.

Tabelul 6.1. Căldura molară la volum constant pentru diferite gaze, la temperatura camerei

Gazul (Simbolul)	C_V ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)
He	12,45
Ne	12.60
Ar	12,45
H_2	20,44
N_2	20,73
O_2	21,02
Cl_2	25,70
CO_2	28,40
SO_2	31,00

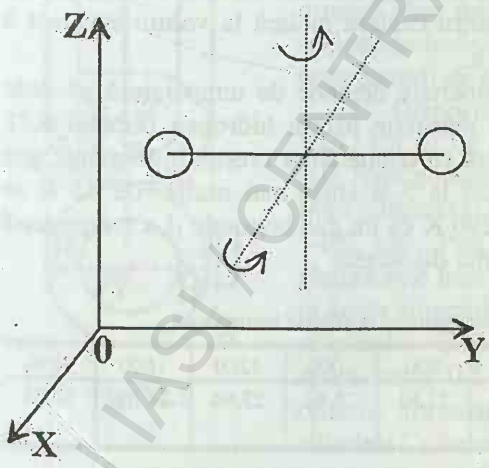


Fig. 6.14

Pentru gazele biatomice, ca să obţinem o concordanţă mulţumitoare cu datele experimentale, trebuie să luăm în considerare şi rotaţia moleculelor în jurul axelor *0X* şi *0Z* (fig. 6.14), dar nu şi în jurul axei *0Y*. Deci având 3 grade de libertate de translaţie ale centrului de masă şi 2 grade de libertate de rotaţie, căldura molară la volum constant va fi $C_V=(5/2)R$, cu valoarea aproximativă de 20 J/mol·K. În acest caz, concordanţa cu datele experimentale din tabelul 6.1 nu mai este atât de bună, după cum se vede mai ales pentru clor. Rezultatul ar fi fost mai

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

aproape de cel experimental, dacă am fi luat în considerare şi rotirea în jurul axei *OY* (3 grade de libertate de rotaţie), dar n-am fi fost consecvenţi, căci în cazul moleculelor monoatomice nu am luat în considerare rotirea unui atom în jurul unei axe ce trece prin centrul lui. Neconcordanţa rezultatului teoretic cu cel experimental, în cazul clorului de exemplu, ne atrage atenţia că numărul gradelor de libertate excitate nu este totdeauna egal cu numărul gradelor de libertate posibile, conform structurii moleculare. Teoria cuantică arată că pentru a imprima o mişcare de rotaţie a unui atom de heliu ar trebui să i se transmită o energie de ~10 eV, iar în cazul unui atom de mercur, ~0,1 eV. Energia de agitaţie termică, la temperatura camerei, este de ordinul $kT \approx (1/40)$ eV, deci insuficientă pentru a imprima o mişcare de rotaţie moleculelor monoatomice. Astfel explicăm şi absenţa rotaţiei moleculelor biatomice în jurul axei ce uneşte cei doi atomi. Discordanţa dintre teorie şi experiment în cazul clorului ne spune că la temperatura camerei numărul gradelor de libertate excitate nu este acelaşi pentru toate moleculele substanţei, rezultând pentru căldura molară la volum constant o valoare intermediară, între 20 şi 29 J/mol·K.

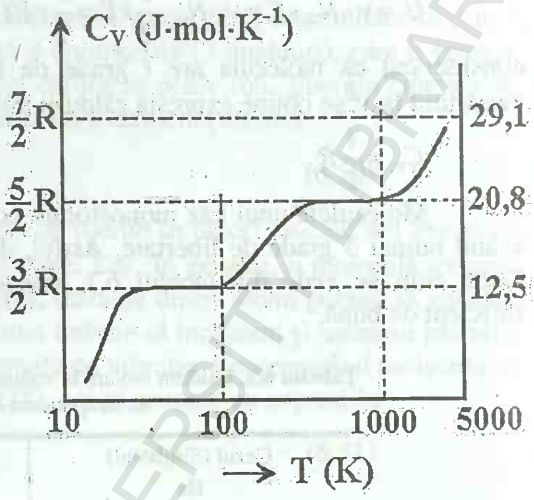


Fig. 6.15

Faptul că numărul gradelor de libertate depinde de temperatură se vede foarte bine din valorile căldurii molare măsurate pentru hidrogen (tabelul 6.2). Figura 6.15 ilustrează faptul că pe măsură ce temperatura creşte, hidrogenul, gaz biatomic, trece de la 3 grade de libertate la 5 şi chiar mai multe. La 35 K se comportă ca un gaz monoatomic, iar la 290 K ca un gaz biatomic. La temperaturi foarte înalte (3000 K), hidrogenul molecular disociază.

Tabelul 6.2. Căldura molară a hidrogenului la diferite temperaturi

T (K)	35	100	290	600	800	1000	1200	1600	1800
C_V (J/mol·K)	12,45	12,95	20,48	21,23	21,81	22,40	22,94	24,07	24,74

Analiza de mai sus arată atât succesul, cât şi limitele teoremei echipartiţiei energiei pe grade de libertate. Pentru a o pune în acord cu constatările experimentale, trebuie să o formulăm puţin diferit, introducând şi referiri la

cuantificarea energiei. *Într-un sistem în echilibru termic la temperatura T, fiecare grad de libertate este excitat şi contribuie cu 1/2 kT la energia totală, dacă valoarea produsului kT este mare în comparaţie cu saltul de energie (a cărui existenţă este dovedită în mecanica cuantică).*

Supliment VI

(a) Verificarea experimentală a valabilităţii teoriei cinetico-moleculare

Măsurarea directă a vitezei termice a particulelor a constituit o problemă de cea mai mare importanţă pentru verificarea valabilităţii teoriei cinetico-moleculare. Primul experiment reuşit, utilizând fascicule moleculare (1920), este cel al lui Otto Stern (1888-1970), care a măsurat vitezele atomilor de argint evaporat în vid.

Evaporarea unui metal în vid duce la formarea unui gaz din atomi metalici, care se comportă ca moleculele oricărui gaz. În plus, condensând pe un perete rece, substanţa evaporată poate fi captată, iar numărul de atomi "condensaţi" poate fi evaluat determinând cu precizie masa lor. Dacă presiunea gazului este suficient de redusă, atunci distanţa parcursă de un atom între două ciocniri succesive, adică *drumul liber*, poate deveni mai mare decât dimensiunile vasului, atomii ciocnind numai pereţii vasului. La o presiune de aproximativ 10^{-4} torr, drumul liber mediu este 50 cm. În aceste condiţii, se pot obţine *fascicule de atomi* care au vitezele corespunzătoare temperaturii de evaporare.

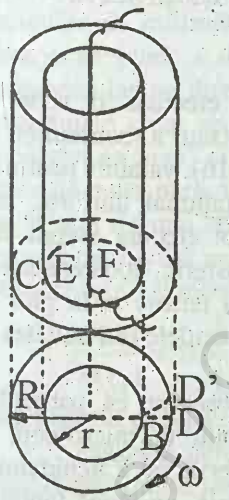


Fig. VI.1

Dispozitivul utilizat de Stern este prezentat în fig. VI.1. Un fir de platină F, acoperit cu un strat de argint, este fixat pe axul cilindrului E, concentric cu cilindrul C. Între cilindrul E şi cilindrul C se creează o presiune de 10^{-5}-10^{-4} torr. Prin utilizarea unui curent electric, firul de platină este încălzit şi argintul se evaporă, împrăştiindu-se în toate direcţiile în interiorul cilindrului E. În peretele cilindrului E există un orificiu B, cu diametrul de aproximativ 0,2 mm. Atomii de argint care străbat acest orificiu formează un fascicul liniar care ajunge pe cilindrul C, formând o pată metalică în D.

Dacă întregul sistem (cilindrii E şi C) este rotit în jurul axei cu viteza unghiulară ω (aproximativ 200 rot/min), se constată că pata metalică formată prin condensarea vaporilor de argint nu se mai formează în D, ci în D'. Adică în timp ce

atomii parcurg distanța BD, cilindrul C se rotește cu arcul DD'. Viteza liniară a cilindrului fiind $v_0=\omega R$, rezultă $DD'=v_0 \cdot t$ iar distanța parcursă între cilindri este $BD=v \cdot t$, cu v-viteza medie a atomilor de argint. Luăm în considerare o viteză medie (corect ar fi viteza cea mai probabilă), întrucât atomii de argint au viteze diferite. Acest lucru se vede și din faptul că pata metalică din D' este alungită în direcția mișcării și nu are marginile nete ca aceea din D, obținută în stare de repaus.

Eliminând timpul din cele două relații, obținem:

$$v = \frac{BD}{DD'}\omega \cdot R = \frac{R-r}{DD'}\omega \cdot R . \qquad \text{(VI.1)}$$

Cunoscând razele celor doi cilindri, viteza unghiulară de rotație și distanța DD' între centrele petelor metalice (una obținută în repaus și alta în mișcare), se poate calcula viteza medie a atomilor de argint. Menținând temperatura firului de platină la 1200 °C, s-au găsit valori cuprinse între 560 și 640 m/s, interval în care este cuprinsă și valoarea vitezei termice la această temperatură, $v_T=584$ m/s. Experimente efectuate la temperaturi diferite ale firului de platină au arătat că între viteza termică și $\sqrt{T}$ există o relație de proporționalitate, în acord cu rezultatele teoriei cinetico-moleculare a gazelor.

(b) Confirmarea experimentală a distribuției Boltzmann. Experimentele lui J. Perrin

Între anii 1908-1911, J. Perrin (1870-1942) a efectuat o serie de experimente pentru măsurarea numărului lui Avogadro (sau a constantei lui Boltzmann), bazându-se pe distribuția barometrică-relația (6.16), valabilă pentru un gaz în echilibru termodinamic și supus unui câmp gravitațional uniform. Însă măsurările nu se pot efectua asupra unei coloane de aer atmosferic, deoarece acesta nu este în echilibru termic și în plus nu pot fi numărate moleculele din unitatea de volum.

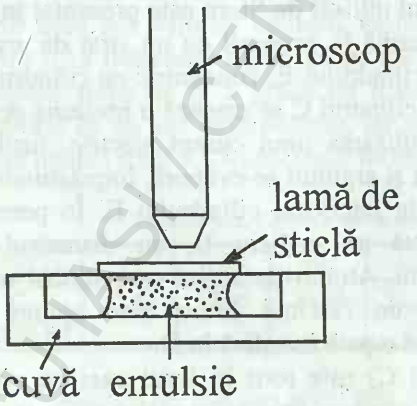


Fig. VI.2

Perrin a observat că particulele mici, dar observabile la microscop, cu densitatea puțin diferită de a lichidului în care sunt în suspensie, pe lângă faptul că execută mișcarea browniană, se distribuie în înălțime într-un mod asemănător cu moleculele unui gaz. Pentru a verifica și cantitativ această observație, Perrin a preparat emulsii (două lichide nemiscibile, dintre care unul formează

picături în celălalt) conținând particule aproape sferice și de dimensiuni aproape identice.

Particulele aflate în emulsie se supun agitației termice (la fel ca moleculele de gaz). În același timp, asupra lor se exercită forța gravitațională și forța arhimedică, opusă. Dacă masa particulei este m, densitatea substanței din care provine (gummigut sau mastic) este ρ, iar densitatea lichidului, respectiv a apei, este ρ_a, atunci forța rezultantă (greutatea aparentă) care acționează asupra particulei este:

$$G_a = mg - \rho_a \cdot V \cdot g = mg - \rho_a \frac{m}{\rho} g = mg\left(1 - \frac{\rho_a}{\rho}\right). \qquad \text{(VI.2)}$$

Substituind în legea de distribuție Boltzmann (6.16) pe g cu $g(1-\rho_a/\rho)$, aceasta devine:

$$n(z) = n(0) \cdot \exp\left[-\frac{mg\left(1-\rho_a/\rho\right)z}{kT}\right]. \qquad \text{(VI.3)}$$

Particulele în suspensie se vor distribui în înălțime pe o distanță foarte mică (zecimi de milimetri), întrucât au masa relativ mare și densitatea mai mare decât a lichidului în care se află. Pentru a determina numărul de particule la diferite înălțimi, Perrin a introdus emulsia într-o cuvă (fig. VI.2) cu înălțimea de ordinul zecimilor de milimetru și cu un microscop cu profunzimea mică (care permite observarea clară a obiectelor situate într-un strat foarte îngust, câțiva microni, perpendicular pe direcția de observare) a numărat particulele la diferite înălțimi, determinate chiar de șurubul micrometric al microscopului. Măsurarea densității lichidului (a apei) și a temperaturii T neconstituind probleme dificile, dacă s-ar cunoaște masa particulei și densitatea ei, s-ar putea calcula constanta lui Boltzmann din relația de mai sus, numărându-se $n(z)$ la două înălțimi z_1 și z_2, separate prin distanța cunoscută $z=z_2-z_1$. Într-adevăr, scriind pe (VI.3) pentru cele două prechi de valori $(z, n(z))$ și eliminând pe $n(0)$, se obține relația:

$$\frac{n(z_1)}{n(z_2)} = \exp\left[-\frac{mg\left(1-\rho_a/\rho\right)(z_1-z_2)}{kT}\right], \qquad \text{(VI.4)}$$

care permite evaluarea lui k.

Pentru a determina densitatea și masa particulelor în suspensie, Perrin a utilizat mai multe metode, comparând rezultatele. Densitatea particulelor poate fi evaluată măsurând densitatea substanței din care provin, dar Perrin a determinat-o și măsurând masa și volumul emulsiei din care a fost evaporată apa.

Determinarea volumului (a razei) particulelor considerate sferice a constituit o problemă dificilă. În primul rând, pentru a obține particule cu aceleași dimensiuni, Perrin a preparat mari cantități de emulsie din care, prin centrifugare, a separat o cantitate foarte mică (câteva picături), în care s-a asigurat că particulele

au aceleaşi dimensiuni. Diametrul particulelor poate fi apreciat şi prin observarea la microscop a unui şir liniar de particule, a cărui lungime măsurată la microscop se împarte la numărul acestora din şir. Altă metodă se bazează pe faptul că o particulă sferică, în emulsie, cade cu o viteză constantă v, din cauza vâscozităţii lichidului. O sferă de rază r, căzând cu viteza v într-un lichid al cărui coeficient de vâscozitate este η, este supusă unei forţe de frecare opusă mişcării, cu expresia dată de relaţia lui Stokes:

$$F_f = 6\pi\eta \cdot r \cdot \mathrm{v}. \qquad \text{(VI.5)}$$

Asupra sferei mai acţionează greutatea G şi forţa arhimedică F_a. Cele trei forţe îşi fac echilibrul:

$$\frac{4\pi}{3} r^3 (\rho - \rho_a) g - 6\pi\eta \cdot r \cdot \mathrm{v} = 0, \qquad \text{(VI.6)}$$

pentru a asigura mişcarea uniformă a particulei cu viteza limită

$$\mathrm{v} = \frac{2r^2 g(\rho - \rho_a)}{9\eta}. \qquad \text{(VI.7)}$$

Măsurând viteza de cădere a particulei sferice, Perrin a reuşit să determine raza particulei:

$$r = \sqrt{\frac{9\eta \mathrm{v}}{2g(\rho - \rho_a)}}. \qquad \text{(VI.8)}$$

În modul acesta, Perrin a calculat masa particulei şi din relaţia (VI.4), constanta lui Boltzmann:

$$k = \frac{mg\left(1 - \rho_a / \rho\right)(z_2 - z_1)}{T[\ln(z_1) - \ln(z_2)]}, \qquad \text{(VI.9)}$$

iar cu ajutorul constantei universale a gazelor R, a calculat numărul lui Avogadro, N_A.

În urma unui mare număr de experimente, Perrin a ajuns la câteva concluzii importante, care constituie o strălucită confirmare a teoriei cinetico-moleculare privind structura substanţei. El constată că particulele se distribuie în înălţime după legea (VI.3), reflectând o distribuţie de tip Boltzmann. Valoarea lui k, deci şi a lui N_A, este în concordanţă cu valorile obţinute prin alte metode şi nu depinde de temperatură, de mărimea sau densitatea particulelor, de vâscozitatea şi densitatea lichidului în care sunt în suspensie.

(c) Confirmarea experimentală a legii de distribuţie a moleculelor după viteze

Legea lui Maxwell de distribuţie a vitezelor poate fi considerată ca o lege experimentală, ce se verifică prin experimente directe sau indirecte. În prezent,

există un număr mare de date experimentale care confirmă direct sau indirect valabilitatea legii de distribuție Maxwell. Unele semne de întrebare cu privire la domeniul de valabilitate a distribuției maxwelliene au apărut din cauza neconcordanței dintre teoria clasică a căldurilor specifice și rezultatele experimentale. Ca urmare, a fost efectuat un șir de experimente din ce în ce mai perfecționate, care au confirmat legea de distribuție Maxwell.

Condițiile pentru verificarea experimentală a legii maxwelliene de distribuție a vitezelor au fost create prin dezvoltarea și perfecționarea tehnicii *fasciculelor moleculare.* Pe baza acesteia, s-au imaginat mai multe metode de studiu a distribuției vitezelor moleculare, dintre care au fost deja prezentate experimentele lui O. Stern. Rezultatele lui dau posibilitatea cunoașterii relației între viteză și temperatură și indică, doar calitativ, existența unei distribuții a vitezelor.

Legea de distribuție Maxwell pentru vitezele gazelor atomice și moleculare a fost verificată de J. A. Eldrige (1927) și Lamert (1929), utilizând un selector de viteze analog cu cel folosit de Fizeau (1819-1895) pentru măsurarea vitezei luminii.

Lamert a utilizat vaporii de mercur obținuți într-un cuptor încălzit la temperatura de 100 ^{o}C, din care ies printr-o deschidere îngustă. În tot spațiul din interiorul cuptorului, temperatura este de 100 ^{o}C, deoarece numărul de molecule care ies din cuptor este foarte mic, formând un fascicul îngust care se propagă în vid de la cuptorul C până la ecranul E (fig. VI.3). În drum, el întâlnește selectorul de viteze format din două discuri D_1 și D_2 fixate pe același ax, paralel cu fasciculul atomic. Pe fiecare disc există câte 50 de fante radiale. Discul D_2 este fixat pe ax și rotit cu un unghi δ față de discul D_1. O moleculă care trece printr-o fantă a primului disc, având viteza v, va ajunge la celălalt disc în timpul $t=l/v$. Dacă viteza de rotație a discului este ω, fasciculul va întâlni o fantă pe discul D_2 dacă este îndeplinită condiția $\delta=\omega \cdot t=\omega \cdot (l/v)$. Dar dacă deschiderea unghiulară a fiecărei fante este 2γ, atunci prin ambele discuri vor trece moleculele cu viteza cuprinsă între $v_1=\omega l/(\delta+\gamma)$ și $v_2=\omega l/(\delta-\gamma)$, în timp ce toate celelalte molecule vor fi oprite. Prin modificarea vitezei unghiulare ω de rotație a discurilor, pot fi selectate diferite intervale de viteză. În marginea discurilor sunt practicate două orificii, a și b, cu deschiderea unghiulară egală cu a tuturor fantelor împreună și fiind atât de largi, încât să treacă toate moleculele, indiferent de viteza lor. Ambele fascicule, selectat și neselectat, cad pe ecranul răcit E, unde condensează, formând un strat vizibil într-un interval de timp dat. Într-unul din experimente, valorile parametrilor utilizați, l=6 cm, δ= 4,18 ^{o}, 2γ=1/100 rad, $\omega/2\pi$=70 rot/s, au permis selectarea moleculelor cu viteze între 340 și 390 m/s. Fasciculul neselectat a produs un depozit abia vizibil în 4 min 40s, iar fasciculul selectat în 51 min 45 s. Prin urmare, numai 9,0 % din molecule aveau viteza în acest interval.

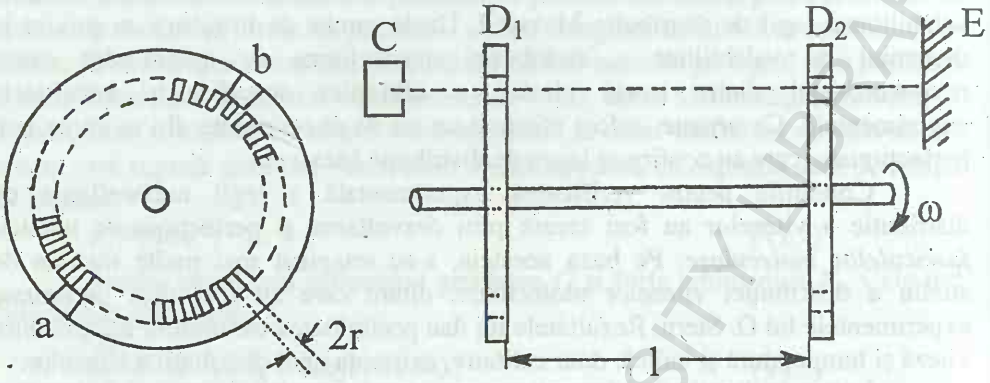


Fig. VI.3

Neajunsul principal al acestei metode constă în faptul că acelaşi fascicul molecular poate fi selectat şi cu viteza unghiulară 2ω, 3ω, 4ω,.... Miller şi Kussch (1955) au evitat acest neajuns, înlocuind cele două discuri cu un cilindru pe care au trasat canale înguste formând unghiuri mici cu generatoarea cilindrului.

Experimentele lui Eldrige cu vapori de cadmiu, ale lui Lamert cu vapori de Hg, ale lui Miller şi Kussch cu vapori de K şi Th şi cele ale lui Zartmann cu vapori de Bi, au confirmat distribuţia lui Maxwell pentru gaze şi vapori metalici.

(d) Evaluarea integralelor de forma $I_n = \int_0^{\infty} x^n e^{-\alpha x^2} dx$

(integrale Poisson)

Să evaluăm mai întâi integrala lui Poisson, definită prin relaţia:

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx . \qquad \text{(VI.10)}$$

Ea poate fi scrisă şi în funcţie de variabila y:

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-y^2} dy . \qquad \text{(VI.11)}$$

Înmulţind aceste două relaţii membru cu membru, obţinem:

$$I^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-y^2} dy = \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(x^2+y^2)} dxdy , \qquad \text{(VI.12)}$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

integrala dublă extinzându-se la întreg planul *XY*. Dacă transformăm coordonatele carteziene (x, y), în coordonate polare, (r, ρ), ținînd cont de egalitățile $x^2+y^2=r^2$ şi $dxdy=d^2S=r\cdot dr\cdot d\rho$, relația (VI.12) ia forma:

$$I^2 = \int_0^{\infty}\int_0^{2\pi} e^{-r^2} r dr d\rho = 2\pi \int_0^{\infty} e^{-r^2} r dr = -\pi \int_0^{\infty} d\left(e^{-r^2}\right) = \pi , \qquad \text{(VI.13)}$$

de unde rezultă:

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi} . \qquad \text{(VI.14)}$$

Întrucât e^{-x^2} este o funcție pară de x, rezultă:

$$\int_0^{\infty} e^{-x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2} . \qquad \text{(VI.15)}$$

Să evaluăm acum integralele I_n. Utilizînd substituția $y = x\sqrt{a}$, obținem $dx = dy/\sqrt{a}$ şi pentru n=0, rezultă:

$$I_0 = \frac{1}{\sqrt{a}} \int_0^{\infty} e^{-y^2} dy = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{a}} . \qquad \text{(VI.16)}$$

În acelaşi mod, pentru n=1, obținem:

$$I_1 = \frac{1}{a} \int_0^{\infty} y e^{-y^2} dy = \frac{1}{2a} . \qquad \text{(VI.17)}$$

În continuare, toate celelalte integrale I_n, pentru orice n întreg n≥2, se calculează integrând succesiv prin părți şi exprimându-le prin I_0 şi I_1. Astfel, se obține următoarea formulă de recurență:

$$I_n = \int_0^{\infty} x^n e^{-ax^2} dx = -\frac{1}{2a} \int_0^{\infty} d\left(e^{-ax^2}\right) x^{n-1} = -\frac{1}{2a}\left[e^{-ax^2} x^{n-1}\right]_0^{\infty} +$$
$$+\frac{n-1}{2a} \int_0^{\infty} x^{n-2} e^{-ax^2} dx = \left(\frac{n-1}{2a}\right) I_{n-2} \qquad \text{(VI.18)}$$

Un alt procedeu pentru evaluarea integralelor I_n se poate obține dacă observăm că se poate scrie o relație de recurență:

$$I_2 = -\frac{dI_0}{da} = \frac{1}{4}\left(\frac{\pi}{a^3}\right)^{1/2}$$

$$I_3 = -\frac{dI_1}{da} = \frac{1}{2a^2}$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$I_4 = -\frac{dI_2}{da} = \frac{3}{8}\left(\frac{\pi}{a^5}\right)^{1/2}$$

.....

$$I_{n+2} = -\frac{dI_n}{da} \qquad \text{(VI.19)}$$

Din (VI.18) sau (VI.19) putem calcula integralele

$$I_n = \int_0^{\infty} x^n e^{-ax^2}\,dx \text{ şi } I_n' = \int_{-\infty}^{+\infty} x^n e^{-ax^2}\,dx, \qquad \text{(VI.20)}$$

pentru orice valoare a lui n-număr întreg (n≥2).

Dăm, în continuare, ca exemplu, câteva dintre valorile integralelor utilizate mai frecvent în fizica statistică:

$$I_0 = \int_0^{\infty} e^{-ax^2}\,dx = \frac{1}{2}\left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2} \qquad I_0' = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2}\,dx = \left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2}$$

$$I_1 = \int_0^{\infty} xe^{-ax^2}\,dx = \frac{1}{2a} \qquad I_1' = \int_{-\infty}^{+\infty} xe^{-ax^2}\,dx = 0$$

$$I_2 = \int_0^{\infty} x^2 e^{-ax^2}\,dx = \frac{1}{4}\left(\frac{\pi}{a^3}\right)^{1/2} \qquad I_2' = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-ax^2}\,dx = \frac{1}{2}\left(\frac{\pi}{a^3}\right)^{1/2} \qquad \text{(VI.21)}$$

$$I_3 = \int_0^{\infty} x^3 e^{-ax^2}\,dx = \frac{1}{2a^2} \qquad I_3' = \int_{-\infty}^{+\infty} x^3 e^{-ax^2}\,dx = 0$$

$$I_4 = \int_0^{\infty} x^4 e^{-ax^2}\,dx = \frac{3}{8}\left(\frac{\pi}{a^5}\right)^{1/2} \qquad I_4' = \int_{-\infty}^{+\infty} x^4 e^{-ax^2}\,dx = \frac{3}{4}\left(\frac{\pi}{a^5}\right)^{1/2}$$

$$I_5 = \int_0^{\infty} x^5 e^{-ax^2}\,dx = \frac{1}{a^3} \qquad I_5' = \int_{-\infty}^{+\infty} x^5 e^{-ax^2}\,dx$$

Valorile lor sunt prezentate sintetic şi în tabelul VI.1.

Tabelul VI.1. Valorile integralelor Poisson $A = \int_0^{\infty} v^m e^{-av^2}\,dv$ şi $B = \int_{-\infty}^{+\infty} v^m e^{-av^2}\,dv$

m	A	B	m	A	B
0	$1/2\sqrt{\pi/a}$	$\sqrt{\pi/a}$	1	$1/2a$	0
2	$1/4a\sqrt{\pi/a}$	$1/2a\sqrt{\pi/a}$	3	$1/2a^2$	0
4	$3/8a^2\sqrt{\pi/a}$	$3/4a^2\sqrt{\pi/a}$	5	$1/a^3$	0

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(e) Numărul de molecule care ciocnesc un perete în unitatea de timp

Ne propunem să calculăm mărimea $Z=N/St$, care reprezintă frecvența medie a ciocnirilor moleculare cu peretele, pentru suprafața cu aria de o unitate a acestuia. Vom utiliza în acest scop expresia ***distribuției Maxwell*** în coordonate sferice (v, θ, φ). Ea poate fi dedusă ușor plecând de la forma (6.39), în coordonate carteziene:

$$\frac{dn(v_x,v_y,v_z)}{n}=\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\cdot\exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)\cdot dv_x dv_y dv_z, \qquad \text{(VI.22)}$$

în care se face trecerea la noile coordonte, pe baza relațiilor:

$$\begin{aligned} v_x &= v\sin\theta\cdot\cos\varphi \\ v_y &= v\sin\theta\cdot\sin\varphi, \\ v_x &= v\cdot\cos\theta \end{aligned} \qquad \text{(VI.23)}$$

obținându-se:

$$dn(v,\theta,\varphi)=n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv\sin\theta d\theta d\varphi. \qquad \text{(VI.24)}$$

În expresia de mai sus, $dn(v,\theta,\varphi)$ reprezintă concentrația moleculelor cu viteza în intervalul (v,v+dv), orientată spațial cu unghiul θ în intervalul (θ,θ+dθ) și cu φ în intervalul (φ,φ+dφ). Numărul de molecule care ciocnesc cu viteza $\bar{v}$ (v,θ,φ), în intervalul de timp dt, suprafața de arie dS a peretelui este egal cu numărul moleculelor conținute într-un cilindru cu aria bazei dS și generatoarea egală cu distanța parcursă de molecule în timpul dt, vd$t$ (vezi fig. VI.4):

$$d^5N(v,\theta,\varphi)=dn(v,\theta,\varphi)\cdot v\cos\theta\cdot dS\cdot dt. \qquad \text{(VI.25)}$$

Numărul corespunzător de ciocniri cu peretele, în unitatea de timp și pe suprafața cu aria unitate, va fi:

$$\begin{aligned} d^3Z_0(v,\theta,\varphi) &= \frac{d^5N(v,\theta,\varphi)}{dS\cdot dt}=dn(v,\theta,\varphi)\cdot v\cos\theta = \\ &= n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}}\cdot v^3 dv\cdot\sin\theta\cos\theta\cdot d\theta d\varphi \end{aligned} \qquad \text{(VI.26)}$$

Integrând expresia de mai sus după θ și φ, se obține numărul moleculelor cu viteza între v și d+dv, care ciocnesc în 1 s suprafața unitate a peretelui:

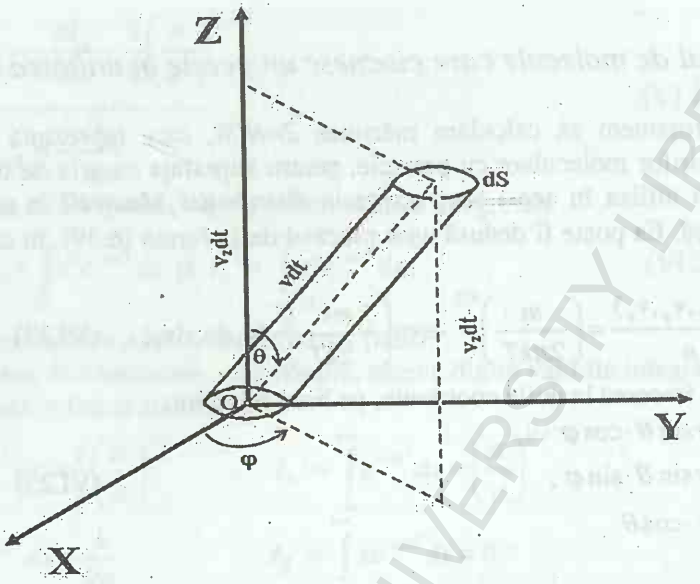


Fig. VI.4

$$dZ_0(\mathrm{v}) = n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \mathrm{v}^3 e^{-\frac{m\mathrm{v}^2}{2kT}} d\mathrm{v} \int_0^{\pi/2} \sin\theta\cos\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = \qquad \text{, (VI.27)}$$

$$= n\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \mathrm{v}^3 e^{-\frac{m\mathrm{v}^2}{2kT}} d\mathrm{v} = \frac{1}{4}\mathrm{v}\cdot dn(\mathrm{v})$$

unde dn(v) notează concentrația moleculelor cu viteza în intervalul (v,v+dv).

Pentru a obține frecvența totală a ciocnirilor pe suprafața unitate a peretelui, se integrează ultima relație după v, cu ajutorul integralelor Poisson I_3 (vezi Supliment VI (d)):

$$Z_0 = n\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_0^{\infty} \mathrm{v}^3 e^{-\frac{m\mathrm{v}^2}{2kT}} d\mathrm{v} = \qquad \text{(VI.28)}$$

$$= n\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot \frac{1}{2(m/2kT)^2} = n\left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2},$$

Având în vedere expresia vitezei medii a moleculelor, $\overline{\mathrm{v}} = \sqrt{8kT/\pi m}$ (relația 6.45), expresia de mai sus devine:

$$Z_0 = \frac{d^2N}{dS\cdot dt} = \frac{1}{4}n\overline{\mathrm{v}}. \qquad \text{(VI.29)}$$

Am obținut mai sus cea mai simplă formă pentru expresia numărului total de molecule care ciocnesc în unitatea de timp suprafața de aria unitate a peretelui. Ea

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

poate fi scrisă în funcție de parametrii de stare ai gazului perfect (p, T), făcând apel la expresia vitezei medii și la ecuația termică de stare, $p=nkT$:

$$Z_0 = \frac{d^2N}{dS \cdot dt} = \frac{p}{\sqrt{2\pi mkT}}. \qquad \text{(VI.30)}$$

Multiplicată cu masa moleculei, m, relația de mai sus dă masa totală a gazului care ciocnește suprafața de arie unitate a peretelui, în unitatea de timp:

$$M_0 = \frac{d^2M}{dS \cdot dt} = p\sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} = p\sqrt{\frac{\mu}{2\pi RT}}. \qquad \text{(VI.31)}$$

Aici R este constanta universală a gazului perfect.

La același rezultat se ajunge utilizând o ***distribuție izotropă*** oarecare a vitezelor, fără a ține cont de forma ei explicită.

În ipoteza haosului molecular, direcțiile pe care se mișcă moleculele sunt echiprobabile (la fel și cele două sensuri pe o direcție dată). Cu alte cuvinte, nu există o direcție preferențială sau un sens de mișcare privilegiat.

În virtutea caracterului total aleator al mișcării moleculare, putem vorbi de o distribuție *izotropă* (independentă de direcție) a moleculelor după viteze, căreia îi corespunde o distribuție izotropă a punctelor reprezentative în spațiul vitezelor.

Dacă se utilizează coordonatele carteziene, distribuția izotropă a vitezelor are forma:

$$\frac{dN(v_x, v_y, v_z)}{N} = \frac{dn(v_x, v_y, v_z)}{n} = F(v)dv_x dv_y dv_z = F(v)d^3v, \qquad \text{(VI.32)}$$

unde $d^3v=dv_xdv_ydv_z$ reprezintă volumul elementar din spațiul vitezelor, $F(v)$ este funcția izotropă oarecare de distribuție, iar v este viteza moleculei, dată de relația $v^2=v_x^2+v_y^2+v_z^2$. Condiția de normare se obține integrând funcția (VI.32) după toate valorile componentelor vitezei:

$$\iiint_{v_x,v_y,v_z} F(v)dv_x dv_y dv_z = 1, \qquad \text{(VI.33)}$$

sau, în forma generală:

$$\iiint_{v} F(v)d^3v = 1, \qquad \text{(VI.34)}$$

exprimând probabilitatea evenimentului certitudine.

Trecând în (VI.32) la coordonatele sferice (r, θ, φ) cu ajutorul relațiilor (VI.23), se obține expresia:

$$\frac{dN(v,\theta,\varphi)}{N} = \frac{dn(v,\theta,\varphi)}{n} = F(v) \cdot v^2 \sin\theta \cdot dvd\theta d\varphi = F(v) \cdot v^2 dvd\Omega, \qquad \text{(VI.35)}$$

care dă probabilitatea ca o moleculă cu viteza în intervalul (v, $v+dv$), orientată cu unghiurile θ și φ în intervalele (θ,$\theta+d\theta$), respectiv (φ,$\varphi+d\varphi$), să aibă punctul reprezentativ în domeniul elementar de volum $d\Omega=v^2\cdot\sin\theta\, d\theta d\varphi$, din spațiul

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

vitezelor. Integrând în (VI.35) după variabilele spaţiale $0 \le \theta \le \pi/2$ şi $0 \le \varphi \le 2\pi$, se obţine probabilitatea ca o moleculă să aibă modulul vitezei între v şi (v+dv), indiferent de orientare:

$$\frac{dN(\mathrm{v})}{N} = \frac{dn(\mathrm{v})}{n} = 4\pi F(\mathrm{v}) \cdot \mathrm{v}^2 d\mathrm{v}. \qquad \text{(VI.36)}$$

Integrând acum ultima relaţie după toate valorile vitezei, se obţine condiţia de normare de forma:

$$4\pi \int_0^\infty \mathrm{v}^2 F(\mathrm{v}) d\mathrm{v} = 1 \text{ sau } \int_0^\infty f(\mathrm{v}) d\mathrm{v} = 1, \qquad \text{(VI.37)}$$

unde $f(\mathrm{v}) = 4\pi \mathrm{v}^2 F(\mathrm{v})$ este funcţia izotropă de distribuţie după modulul vitezei.

Valoarea medie a modulului vitezei,

$$\overline{\mathrm{v}} = \int_0^\infty \mathrm{v} \cdot \frac{dN(\mathrm{v})}{N} = \int_0^\infty \mathrm{v} \cdot \frac{dn(\mathrm{v})}{n}, \qquad \text{(VI.38)}$$

se poate scrie cu ajutorul lui $f(\mathrm{v})$, ca:

$$\int_0^\infty \mathrm{v} \cdot f(\mathrm{v}) d\mathrm{v} = \overline{\mathrm{v}}. \qquad \text{(VI.39)}$$

Împărţind membru cu membru relaţiile (VI.35) şi (VI.36), funcţia $F(\mathrm{v})$ se elimină şi rezultă:

$$dN(\mathrm{v},\theta,\varphi) = \frac{dN(\mathrm{v})}{4\pi} \sin\theta \cdot d\theta d\varphi \text{ sau } dn(\mathrm{v},\theta,\varphi) = \frac{dn(\mathrm{v})}{4\pi} \sin\theta \cdot d\theta d\varphi, \text{(VI.40)}$$

Acum putem calcula numărul moleculelor care lovesc în unitatea de timp (t=1) peretele pe suprafaţa sa de arie unitate (S=1), venind din toate direcţiile. Vom considera cilindrul din fig. VI.4, însă cu aria bazei S şi lungimea $\mathrm{v} \cdot t$; înălţimea sa este $\mathrm{v}_z \cdot t = \mathrm{v} \cdot t \cdot \cos\theta$. Toate moleculele care se deplasează cu viteza v, orientată sub unghiurile θ şi φ (cu variabilele în intervale infinitezimale în jurul acestor valori) conţinute în acest cilindru, al căror număr este

$$dN'(\mathrm{v},\theta,\varphi) = dn(\mathrm{v},\theta,\varphi) \cdot \mathrm{v}\cos\theta \cdot S \cdot t, \qquad \text{(VI.41)}$$

vor suferi ciocniri cu peretele. Cu ajutorul lui (VI.40), numărul acestora se poate scrie ca:

$$dN'(\mathrm{v},\theta,\varphi) = \frac{S \cdot t}{4\pi} \mathrm{v} dn(\mathrm{v}) \cdot \sin\theta \cos\theta d\theta d\varphi. \qquad \text{(VI.42)}$$

Integrând expresia de mai sus, împărţită la S şi la t, după toate valorile lui v, θ şi φ, se obţine (cu ajutorul relaţiei VI.38) numărul total de molecule care ciocnesc peretele în unitatea de timp, pe o suprafaţă a lui cu aria de o unitate:

$$Z = \frac{1}{4\pi} \int_0^\infty \mathrm{v} dn(\mathrm{v}) \int_0^{\pi/2} \sin\theta \cos\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = \frac{1}{4\pi} n \cdot \overline{\mathrm{v}} \cdot \frac{1}{2} \cdot 2\pi = \frac{1}{4} n \cdot \overline{\mathrm{v}}. \quad \text{(VI.43)}$$

Se vede imediat că expresia obţinută (VI.43) coincide cu (VI.29).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Cu ajutorul distribuțiilor izotrope, putem da o deducere mai generală a formulei fundamentale a teoriei cinetico-moleculare a gazelor.

La ciocnirea perfect elastică a unei molecule care loveşte peretele sub un unghi θ, variația de impuls a moleculei este egală (în modul) cu $\delta(mv)=2mv\cdot\cos\theta$. Variația de impuls a celor $dN'(v, \theta, \varphi)$ molecule va fi:

$$dH(v,\theta,\varphi)=dN'(v,\theta,\varphi)\cdot\delta(mv)=\frac{m\cdot S\cdot t}{2\pi}\cdot v^2 dn(v)\cdot\sin\theta\cos^2\theta\cdot d\theta d\varphi \quad \text{(VI.44)}$$

Prin integrarea corespunzătoare a lui (VI.44), obținem impulsul total transmis peretelui, care, pentru unitatea de timp şi suprafața unitate, dă tocmai presiunea exercitată de gaz:

$$p=\frac{\Delta H}{S\cdot t}=\frac{m}{2\pi}\int_0^{\infty} v^2 dn(v)\int_0^{\pi/2}\sin\theta\cos^2\theta\cdot d\theta\int_0^{2\pi} d\varphi= \quad \text{(VI.45)}$$

$$=\frac{m\cdot n}{2\pi}\cdot\overline{v^2}\cdot\frac{1}{3}\cdot 2\pi=\frac{1}{3}n\cdot m\overline{v^2}$$

În fine, având în vedere în (VI.45) relația lui Boltzmann, $m\overline{v^2}/2=3kT/2$, se regăsește ecuația termică de stare a gazului perfect, $p=nkT$.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

7

Elemente de fizică statistică

7.1. Macrostare şi microstări

Marea varietate a proprietăţilor corpurilor din natură este determinată, în primul rând, de aranjarea atomilor, de mişcarea şi interacţiunile acestora. Numărul speciilor de atomi (118) este extrem de mic faţă de nesfârşita varietate a corpurilor. Pentru a explica proprietăţile corpurilor macroscopice trebuie să studiem, în primul rând, structura lor atomică. Aceasta presupune să cunoaştem un număr enorm de parametri; în special poziţiile şi vitezele tuturor atomilor sau moleculelor constituente. Plecând de la aceste date, cu ajutorul legilor mecanicii vom putea afla poziţiile şi vitezele lor în orice moment ulterior. Chiar dacă am putea utiliza această metodă, tot n-am obţine prea multe informaţii despre caracteristicile macroscopice ale sistemului studiat. Fizica statistică permite stabilirea unor relaţii între caracteristicile macroscopice (termodinamice) şi cele microscopice (moleculare). Obiectivul principal al fizicii statistice este să stabilească legile de comportare macroscopică a corpurilor pe baza cunoaşterii legilor care guvernează mişcarea individuală a particulelor constituente.

Cunoaşterea stării microscopice implică, într-un anume fel, cunoaşterea stării macroscopice, dar reciproca nu este adevărată. Fiind dată starea macroscopică prin valoarea parametrilor macroscopici (de ex. p, V, T), nu sunt determinate valorile parametrilor microscopici pentru fiecare particulă din sistem. Există o largă varietate de stări microscopice compatibile cu o stare macroscopică dată. Repetând un experiment în aceleaşi condiţii (de exemplu cristalizarea unei substanţe), realizăm aceeaşi stare macroscopică, dar starea microscopică este mereu diferită, realizându-se de fiecare dată una din stările posibile. Ca urmare, din punct de vedere atomic nu putem aborda studiul proprietăţilor sistemului pornind de la o anumită microstare bine determinată, ci trebuie să luăm în considerare totalitatea microstărilor posibile, deşi într-un experiment dat se realizează numai una. Astfel se ajunge la noţiunea de *colectiv* sau *ansamblu de stări*, adică *totalitatea stărilor microscopice compatibile cu anumite condiţii macroscopice*,

acest număr de stări se mai numeşte şi *pondere termodinamică*. Ansamblul de stări este virtual, întrucât există doar *posibilitatea* ca oricare dintre aceste stări să fie efectiv realizate în condiţiile de experienţă (macroscopice) date.

Mecanica statistică studiază ansamblurile virtuale, alcătuite din stările sistemelor mecanice, şi evoluţia în timp a acestor ansambluri. Un ansamblu este complet definit dacă se dă structura mecanică a sistemului (natura particulelor şi a forţelor care se exercită asupra lor), precum şi condiţiile exterioare impuse sistemului. Analogia cu jocurile de noroc evidenţiază caracterul aleator (sau întâmplător, de la latinescul "alea"-zar) al realizării uneia sau alteia dintre microstările compatibile cu o macrostare dată. Regula jocului constituie analogul condiţiilor macroscopice în care se desfăşoară un anumit experiment, ea determinând în mod univoc rezultatul jocului. Sunt posibile, în principiu, mai multe rezultate. Rezultatul jocului este un fenomen aleatoriu. Cu studiul fenomenelor aleatorii se ocupă calculul probabilităţilor, iar mecanica statistică foloseşte noţiunile fundamentale şi rezultatele calculului probabilităţilor.

7.1.1. Noţiuni de calculul probabilităţilor

Metoda statistică de studiu a sistemelor macroscopice presupune cunoştinţe de calculul probabilităţilor.

Termenul "probabil" sau "probabilitate" este utilizat frecvent şi în limbajul cotidian. Nu ezităm să spunem despre un eveniment (ce urmează să aibă loc) că este puţin probabil sau că este foarte probabil să aibă loc. Chiar mai mult, în cazul aruncării unui zar putem face previziuni de felul următor. Probabilitatea ca în 10 aruncări succesive să cadă "şase" de două ori este mult mai mare decât probabilitatea ca în trei aruncări consecutive să se obţină "şase" de două ori. Tacit am admis că zarul este un cub perfect, adică probabilitatea de a cădea pe oricare din cele şase feţe este aceeaşi. Un alt exemplu cu ajutorul căruia se pot fixa principalele reguli ce intervin în calculul probabilităţilor este şi extragerea bilelor colorate, dar identice, dintr-o urnă.

Să admitem că urna conţine n_1 bile de culoare 1, n_2 bile de culoarea 2 etc., în total fiind N culori, iar bilele diferă între ele numai prin culoare. Bila extrasă se introduce din nou în urnă, pentru ca extragerea următoare să se facă în aceleaşi condiţii. În felul acesta, am fixat condiţiile experimentului, precizând compoziţia conţinutului urnei şi regula de extragere. Prin urmare, extrăgând o bilă, aceasta poate avea una din cele N culori diferite, adică sunt posibile N rezultate diferite. Fiecare rezultat se numeşte un *eveniment*, iar totalitatea acestor rezultate constituie un *colectiv* sau un *ansamblu*.

Să presupunem că repetăm operaţia de extragere de ν ori, exact în aceleaşi condiţii. În cele ν extrageri se va obţine de ν_1 ori culoarea 1, de ν_2 ori culoarea 2 etc. Operaţia de înregistrare a acestor numere se numeşte *efectuarea unei statistici*

a rezultatelor. Numărul ν_i se numeşte *frecvenţa absolută* de apariţie a rezultatului cu numărul *i*. Raportul ν_i/ν se numeşte *frecvenţa relativă* de apariţie a aceluiaşi eveniment. Având în vedere definiţiile, este evident că putem scrie:

$$\nu_1+\nu_2+\nu_3+...+\nu_N=\nu\,,\ \frac{\nu_1}{\nu}+\frac{\nu_2}{\nu}+\frac{\nu_3}{\nu}+...+\frac{\nu_N}{\nu}=1 \qquad (7.1)$$

şi observăm că este adevărată relaţia $0\le\nu_i/\nu\le1$.

Să ne imaginăm acum că repetăm şirul de experimente, efectuând ν' extrageri pentru primul şir, ν'' extrageri pentru al doilea, ν''' pentru al treilea etc. Ca rezultat, se vor înregistra statisticile: ν_1', ν_2', ν_3', ... pentru primul şir, ν_1'', ν_2'', ν_3'', ... pentru al doilea, ν_1''', ν_2''', ν_3''', ... pentru al treilea etc. Dacă ν', ν'', ν''', ... sunt suficient de mari, se constată că frecvenţele relative de apariţie a unui eveniment, în diferite şiruri de experimente, nu diferă mult între ele:

$$\frac{\nu_1'}{\nu'}\approx\frac{\nu_1''}{\nu''}\approx\frac{\nu_1'''}{\nu'''};\ \frac{\nu_2'}{\nu'}\approx\frac{\nu_2''}{\nu''}\approx\frac{\nu_2'''}{\nu'''}. \qquad (7.2)$$

Aşadar, pentru numere mari de experimente, se constată o *stabilitate a frecvenţelor relative*. Această caracteristică fundamentală permite aplicarea calculului probabilităţilor la fenomenele naturii. *Numai ansamblurilor pentru care această stabilitate este realizată li se pot aplica metodele calculului probabilităţilor*. Pe baza acestei constatări, se poate enunţa primul postulat al calculului probabilităţilor. Există un sistem de numere $\mathcal{P}_1$, $\mathcal{P}_2$, $\mathcal{P}_3$, ... $\mathcal{P}_N$, perfect determinat de structura sistemului considerat şi de condiţiile experimentului, astfel încât dacă acesta se repetă de un număr mare ν de ori, frecvenţa relativă ν_i/ν de apariţie a evenimentului cu numărul *i* nu diferă mult de $\mathcal{P}_i$ ($\mathcal{P}_i\approx\nu_i/\nu$). Cu alte cuvinte, putem defini probabilitatea $\mathcal{P}_i$ de apariţie a evenimentului cu numărul *i*, ca limita la care tinde raportul dintre numărul ν_i de cazuri favorabile (de apariţie a evenimentului *i*) şi numărul total ν de încercări, când acesta din urmă tinde la infinit:

$$\mathcal{P}_i=\lim_{\nu\to\infty}\left(\frac{\nu_i}{\nu}\right). \qquad (7.3)$$

Având în vedere relaţiile între frecvenţele relative, avem:

$$0\le\mathcal{P}_i\le1 \text{ şi } \mathcal{P}_1+\mathcal{P}_2+\mathcal{P}_3+...+\mathcal{P}_N=1, \qquad (7.4)$$

ultima egalitate reprezentând *condiţia de normare*.

Dacă o mărime fizică ia valori depinzând de un eveniment aleator, care apare ca rezultat al unui experiment, acea mărime se numeşte *variabilă aleatorie*. Dacă există *N* evenimente ca rezultate posibile ale experimentului, atunci variabila aleatorie *x* poate lua una din valorile x_1, x_2, ... x_N, adică mărimea *x* va lua de ν_1 ori valoarea x_1, de ν_2 ori valoarea x_2 etc. *Valoarea medie* luată de mărimea *x* în şirul de

experimente este dată de expresia

$$\overline{x} = \frac{\nu_1 x_1 + \nu_2 x_2 + \nu_3 x_3 + \ldots + \nu_N x_N}{\nu} = \frac{\nu_1}{\nu} x_1 + \frac{\nu_2}{\nu} x_2 + \frac{\nu_3}{\nu} x_3 + \ldots + \frac{\nu_N}{\nu} x_N .$$

Având în vedere definiția probabilității de mai sus, putem scrie:

$$\mathcal{P}_1 x_1 + \mathcal{P}_2 x_2 + \mathcal{P}_3 x_3 + \ldots + \mathcal{P}_N x_N = \sum_{i=1}^{N} \mathcal{P}_i x_i . \qquad (7.5)$$

Am obținut astfel *valoarea medie statistică*, care este perfect determinată de structura sistemului și de condițiile experimentului dat.

Nu toate evenimentele aleatorii sunt simple. Există și *evenimente complexe*. Să presupunem că valorile x_1, x_2, x_3 sunt egale între ele și le notăm cu $x' = x_1 = x_2 = x_3$. În acest caz, media statistică a lui x se scrie:

$$\overline{x} = (\mathcal{P}_1 + \mathcal{P}_2 + \mathcal{P}_3) x' + \mathcal{P}_4 x_4 + \ldots + \mathcal{P}_N x_N . \qquad (7.6)$$

Aceasta înseamnă că probabilitatea ca mărimea x să ia valoarea x', adică x_1 sau x_2 sau x_3, este suma probabilităților de a lua fiecare valoare separat; $\mathcal{P} = \mathcal{P}_1 + \mathcal{P}_2 + \mathcal{P}_3$. Aceasta este *legea de adunare a probabilităților*.

Dacă două sau mai multe *evenimente* sunt *independente* (de exemplu apariția unei anumite cifre la aruncarea a două zaruri), atunci probabilitatea coincidenței a două sau mai multe evenimente este egală cu *produsul probabilităților* de apariție a fiecăruia dintre ele. Afirmația devine evidentă, dacă ne referim la aruncarea a două zaruri identice, independente. Probabilitatea ca un zar să cadă cu fața "patru" este 1/6, iar probabilitatea ca și al doilea să cadă cu fața "patru" este din nou 1/6. Deci probabilitatea ca ambele zaruri să cadă cu aceeași față în sus este $\mathcal{P} = \mathcal{P}_1 \cdot \mathcal{P}_2 = (1/6) \cdot (1/6)$.

7.2. Distribuția moleculelor după energii

După cum am menționat în introducerea la acest capitol, studierea statistică a unui ansamblu impune precizarea structurii lui mecanice: natura particulelor și a forțelor ce se exercită asupra lor. În primul rând, trebuie să facem distincție între sistemele formate din particule independente (gaz ideal) și cele formate din particule ce interacționează (gaze reale și celelalte stări de agregare). Ne limităm, pentru început, la studierea sistemelor formate din *particule independente*, precizând mai în detaliu particularitățile acestora.

Dacă presupunem particulele identice și cu toate acestea discernabile (le putem deosebi unele de altele), fără a lua în considerare alte caracteristici (de ex. nr. cuantic de spin), vom stabili *legea de distribuție Maxwell-Boltzmann*. Dacă particulele identice sunt indiscernabile și au numărul cuantic de spin egal cu zero sau un număr întreg, se ajunge la *distribuția Bose-Einstein*. Dacă particulele

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

identice sunt indiscernabile, dar au numărul cuantic de spin semiîntreg, se ajunge la *distribuția Fermi-Dirac*.

În cele ce urmează, vom prezenta o metodă de stabilire a legii de distribuție a moleculelor după energii, pornind de la ideea discernabilității particulelor identice, cu toate că această ipoteză (a lui Boltzmann) conduce la unele contradicții, observate pentru prima dată de Gibbs.

7.2.1. Spațiul mic al fazelor

Ne propunem să studiem un sistem format din N particule identice, dar discernabile. Presupunem că se cunosc pozițiile și impulsurile (vitezele) inițiale ale tuturor celor N particule (molecule) ce formează sistemul. Dacă fiecare moleculă are f grade de libertate (translație, rotație, interne), starea ei va fi determinată prin f coordonate generalizate, q_1, q_2, ... q_f (în cazul punctelor materiale, numai 3) și f impulsuri conjugate p_1, p_2, p_3, ... p_f. Starea fiecărei molecule poate fi reprezentată printr-un punct într-un spațiu cu $2f$ dimensiuni. Acest spațiu $2f$-dimensional se numește *spațiul mic al fazelor* sau *spațiul* μ. O microstare a sistemului va fi reprezentată în spațiul μ printr-un ansamblu (un "roi") de N puncte reprezentative.

Moleculele fiind independente (nu interacționează între ele), fiecare are o energie bine determinată. Energia mecanică totală a fiecărei molecule este determinată de coordonate (energia potențială) și de impulsuri (energia cinetică). Deci moleculele care vor fi reprezentate în spațiul μ prin puncte situate în "domeniul elementar" (dq_1, dq_2, ... dq_f, dp_1, dp_2, ... dp_f) (în particular dx, dy, dz, dp_x, dp_y, dp_z), situat în jurul punctului de coordonate (q_1, q_2, ... q_f, p_1, p_2, ... p_f), vor avea energia cuprinsă în intervalul dintre ε și $\varepsilon+d\varepsilon$. Alegerea acestui "domeniu elementar" din spațiul mic al fazelor se face având în vedere două condiții contradictorii: el trebuie să fie destul de mic pentru a putea considera că oricărui punct reprezentativ din acest domeniu îi corespunde cu o bună aproximație energia ε și în același timp destul de mare pentru a cuprinde un număr mare de puncte reprezentative, ca să putem utiliza metoda statistică. De aici rezultă că spațiul μ va fi împărțit în celule inegale.

Dacă sistemul considerat este format din N molecule, atunci în celula nr.1 se vor afla N_1 puncte reprezentative ale moleculelor având fiecare energia ε_1, în celula nr. 2 se vor afla N_2 puncte reprezentând N_2 molecule, fiecare cu energia ε_2 etc. Această repartizare a celor N puncte reprezentative în celule de energie constantă trebuie să satisfacă două condiții: (a) sistemul fiind considerat complet izolat, numărul de particule trebuie să rămână constant:

$$N = N_1 + N_2 + N_3 + ... = const\,, \tag{7.7}$$

(b) moleculele neinteracționând între ele, energia sistemului se evaluează ca:

$$E = N_1\varepsilon_1 + N_2\varepsilon_2 + N_3\varepsilon_3 + ... = const \qquad (7.8)$$

şi este constantă, în virtutea izolării complete a sistemului.

Problema fundamentală a fizicii statistice constă în *stabilirea modului cum se distribuie moleculele după energii.* Cu alte cuvinte, cum se distribuie cele N puncte reprezentative în spaţiul mic al fazelor, adică aflarea funcţiei de distribuţie, sau a probabilităţii ca un punct reprezentativ să se afle într-un anumit domeniu elementar (cu o anumită energie ε_i) din spaţiul μ. Problema pare foarte complicată, întrucât bănuim că funcţia de distribuţie va depinde de un număr foarte mare de parametri – toate coordonatele şi impulsurile ce caracterizează poziţia domeniului elementar. Simplificarea se bazează pe un *postulat* ce poate fi formulat plecând de la unele constatări experimentale, şi anume: proprietăţile unui sistem care se află în stare de echilibru termodinamic sunt perfect determinate dacă, în afara condiţiilor exterioare impuse sistemului, se mai cunoaşte şi energia sa totală, E. Ca urmare, funcţia de distribuţie căutată va depinde numai de energie (condiţiile exterioare impuse fiind constante), iar dependenţa de coordonate şi impulsuri are loc numai prin intermediul energiei.

7.2.2. Ponderea termodinamică

O altă afirmaţie, cu caracter de postulat în mecanica statistică, se referă la numărul de microstări prin care se realizează starea de echilibru termodinamic, starea macroscopică a sistemului. *Postulatul* afirmă că *starea de echilibru a sistemului macroscopic se realizează printr-un număr maxim de microstări.* Pentru a face afirmaţia mai intuitivă şi pentru a-i da o oarecare justificare, să ne referim la cazul particular al distribuţiei moleculelor unui gaz ideal în cele două jumătăţi ale vasului în care se află. Existenţa haosului molecular face ca poziţia unei molecule să fie absolut întâmplătoare, deci putem utiliza regulile calculului probabilităţilor.

Absenţa interacţiunilor face ca mişcarea unei molecule să fie independentă de mişcarea celorlalte. Vom proceda la distribuirea moleculelor (bilelor) identice, dar discernabile, în cele două jumătăţi ale vasului, aruncând o monedă.

Ne putem imagina un număr mare de perechi de cutii identice şi acelaşi număr mare de seturi de bile (reprezentând moleculele). Aruncând moneda (o dată pentru fiecare bilă), distribuim fiecare set de bile în câte două cutii. În final, facem statistica numărând bilele din cutiile din dreapta, de exemplu, înregistrând rezultatele. Dacă numărul de seturi de bile şi de cutii este mare, vom constata o regularitate în distribuţie, care, pentru un sistem format din N=4 molecule, este reprezentată în tabelul 7.1. Constatăm că există 16 posibilităţi de distribuire a celor 4 bile în cele două cutii egale. Observăm că *starea macroscopică de echilibru* (două bile într-o cutie şi două în cealaltă) *se realizează prin cel mai mare număr de microstări.*

Tabelul 7.1. Cele 16 moduri de distribuire a 4 bile (N=4) în două cutii

Cutia din stânga				Cutia din dreapta				Nr. de microstări prin care se realizează o macrostare
1	2	3	4					1
1	2	3				4		
1	2		4		3			
1		3	4		2			4
	2	3	4	1				
1	2				3	4		
1		3			2	4		
1			4		2	3		
	2	3		1		4		6
	2		4	1		3		
		3	4	1	2			
1					2	3	4	
	2			1		3	4	
		3		1	2		4	4
			4	1	2	3		
				1	2	3	4	1

Generalizând, se vede uşor că numărul de microstări prin care se realizează o macrostare (numerele 1, 4, 6, 4, 1) sunt de fapt coeficienţii binomului lui Newton şi sunt exprimaţi prin formula pentru combinări de N obiecte luate câte n:

$$w = \frac{N!}{n!(N-n)!} = C_N^n . \qquad (7.9)$$

Numărul w, care se mai numeşte şi *probabilitate* sau *pondere termodinamică* (nu este o probabilitate matematică, fiind supraunitar), are valoarea maximă pentru o distribuţie uniformă ($n=N/2$). Este evident că, la echilibru, cele N molecule se vor distribui în mod egal în cele două jumătăţi ale vasului. În plus, *numărul de microstări, w, prin care se realizează starea de echilibru creşte foarte repede odată cu numărul de particule în sistem* (tabelul 7.2).

Pentru o valoare a lui N cu ordinul de mărime al numărului lui Avogadro, este evident că diferenţa între numărul de microstări corespunzătoare distribuţiei uniforme (de echilibru) şi numărul total de microstări devine foarte mică.

Atragem atenţia că în alcătuirea tabelului 7.2 am considerat moleculele (bilele) discernabile. Dacă, de exemplu, numai două din cele 4 bile ar fi indiscernabile (1=2), atunci numărul grupelor distincte care s-ar putea forma cu cele 4 bile ar fi mai mic. (Microstarea 1 3 4 ar fi identică cu microstarea 2 3 4.)

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul 7.2. Numărul modurilor în care se pot distribui N molecule în cele două jumătăți ale unui vas

N	Numărul de microstări, $w = \frac{N!}{n!(N-n)!}$		
	n=N sau n=0	n=N/2	$\sum_n w_n$ (n=0, 1, 2,...N)
4	2×1	6	16
10	2×1	252	1024
20	2×1	184756	1048576
100	2×1	$1{,}01\times10^{29}$	$1{,}27\times10^{30}$

7.2.3. Relația lui Boltzmann între entropie și ponderea termodinamică

Pentru a determina proprietățile macroscopice ale unui sistem, utilizând legile fizicii statistice, trebuie să calculăm numărul de microstări compatibile cu o macrostare a sistemului considerat, adică ponderea termodinamică, pentru ca apoi să ajungem la legea de distribuție a particulelor după energii. Să ne referim la un sistem izolat, format din N particule care nu interacționează între ele și având energia totală E_0. Considerând că toate particulele cu energia cuprinsă în intervalul $(\varepsilon, \varepsilon+d\varepsilon)$ au aceeași energie, putem împărți numărul total de molecule (particule) în grupe de particule cu aceeași energie. Astfel, N_1 particule vor avea fiecare energia ε_1, N_2 vor avea fiecare energia ε_2, etc. A stabili legea de distribuție a moleculelor (particulelor) după energii ar însemna să aflăm aceste numere: N_1, N_2, N_3 etc. Pentru aceasta, vom determina mai întâi numărul modurilor în care se pot repartiza cele N particule în m grupe cu energiile ε_1, ε_2, ε_3, ... ε_m. Acest număr este dat de formula care exprimă numărul permutărilor când între cele N elemente există N_1 egale și de un fel, N_2 egale și de alt fel etc. Astfel aflăm ponderea termodinamică, generalizând relația (7.9):

$$w = \frac{N!}{N_1!N_2!...N_i!...N_m!}, \qquad (7.10)$$

cu respectarea condiției $N_1+N_2+N_3+... +N_m=N$.

În conformitate cu postulatul prezentat în paragraful 7.2.2, starea de echilibru a sistemului este caracterizată prin valoarea maximă a ponderii termodinamice, iar din termodinamică știm că starea de echilibru este caracterizată prin maximul entropiei sistemului izolat. Deci putem bănui existența unei relații între ponderea termodinamică w și entropia S ale sistemului, relație pe care ne propunem s-o explicităm.

Să considerăm două sisteme termodinamice izolate, caracterizate prin entropiile S_1, respectiv S_2 şi ponderea termodinamică w_1, respectiv w_2 (nu impunem condiţia de gaz ideal). Pe baza observaţiei de mai sus, putem admite că între entropie şi ponderea termodinamică există o relaţie funcţională de forma:

$$S = f(w), \tag{7.11}$$

ceea ce ne permite ca pentru cele două sisteme să scriem:

$$S_1 = f(w_1) \text{ şi } S_2 = f(w_2). \tag{7.12}$$

Ansamblul format din cele două sisteme va fi caracterizat prin entropia

$$S = S_1 + S_2 = f(w) \tag{7.13}$$

şi ponderea termodinamică

$$w = w_1 \cdot w_2 \tag{7.14}$$

w_1 fiind independent de w_2. Ca urmare, putem scrie:

$$f_1(w_1) + f_2(w_2) = f(w). \tag{7.15}$$

Derivând relaţia (7.15) în raport cu w_1, obţinem:

$$\frac{df_1}{dw_1} = \frac{df}{dw}\left(\frac{dw}{dw_1}\right)_{w_2} = w_2 \frac{df}{dw}, \tag{7.16}$$

Derivând acum relaţia de mai sus în raport cu w_2 şi având în vedere că w_1 nu depinde de w_2, putem scrie:

$$\frac{df}{dw} + w_2 \frac{d^2 f}{dw^2}\left(\frac{dw}{dw_2}\right)_{w_1} = \frac{df}{dw} + w_1 w_2 \frac{d^2 f}{dw^2} = 0,$$

sau:

$$\frac{df}{dw} + w\frac{d^2 f}{dw^2} = 0. \tag{7.17}$$

Făcând notaţia $\rho = df/dw$, relaţia (7.17) devine:

$$\rho + w\frac{d\rho}{dw} = 0 \text{ sau } \frac{d\rho}{\rho} = -\frac{dw}{w},$$

care, prin integrare, conduce la:

$$\ln \rho = -\ln w + \ln k, \tag{7.18}$$

unde k este o constantă de integrare, a cărei semnificaţie urmează să o precizăm.

Renunţând la logaritm în relaţia (7.18) şi revenind la funcţia $f(w)$, obţinem:

$$\rho = \frac{k}{w} = \frac{df}{dw},$$

de unde rezultă $df = k \cdot dw/w$ şi prin integrare, găsim:

$$f(w) = k \ln w + C, \tag{7.19}$$

iar în baza relaţiei (7.11), putem scrie:

$$S = k \ln w, \tag{7.20}$$

BCU ALEXANDRU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

constanta C putând fi lăsată la o parte, întrucât entropia este definită până la o constantă arbitrară. Altfel (dacă avem $C \neq 0$), relația (7.20) nu ar fi compatibilă cu relația (7.15).

Relația (7.20) constituie faimoasa *formulă a lui Boltzmann*, stabilind legătura între termodinamică (entropie) și fizică statistică (ponderea termodinamică). Constanta k nu este alta decât constanta lui Boltzmann, cum va rezulta din consecințele ce decurg din această formulă. Relația lui Boltzmann permite extinderea noțiunii de entropie, care a fost definită pentru procese reversibile, sistemul fiind considerat în echilibru în orice moment. Ponderea termodinamică se poate defini și pentru stările sistemului care nu corespund echilibrului termodinamic.

7.2.4. Distribuția cea mai probabilă. Suma de stare

Importanța extraordinară a formulei lui Boltzmann constă în faptul că, plecând de la considerente statistice, permite calcularea expresiilor celorlalte funcții caracteristice (energia liberă, entalpia liberă), nu numai a entropiei.

În primul rând să transformăm, cu ajutorul formulei lui Stirling ($\ln x! \approx x \cdot \ln x - x$ sau $x! \approx x^x \cdot e^{-x}$), relația (7.10), care exprimă ponderea termodinamică:

$$w = \frac{N!}{N_1!N_2!...N_i!...N_m!} = \frac{N^N e^{-N}}{\prod_i N_i^{N_i} e^{-(N_1+N_2+...+N_m)}} = \frac{N^N}{\prod_i N_i^{N_i}}. \quad (7.21)$$

Introducând ultima expresie în formula lui Boltzmann (7.20), rezultă entropia de forma:

$$S = k \ln w = k\left(N \ln N - \sum_{i=1}^{m} N_i \ln N_i \right), \quad (7.22)$$

pentru un sistem izolat alcătuit din N particule ce nu interacționează între ele.

Acum ne putem pune problema stabilirii legii de distribuție a particulelor după energii, adică stabilirea numărului de particule N_i care au energia ε_i. Pentru aceasta trebuie să scriem că entropia (ca și ponderea termodinamică) unui sistem izolat, în stare de echilibru, are valoarea maximă. În plus, trebuie să ținem cont că numărul de particule din sistem rămâne constant, la fel și energia totală (neglijând energia de interacțiune a particulelor):

$$\sum_{i=1}^{m} N_i = N = const$$
$$\sum_{i=1}^{m} N_i \varepsilon_i = E = const \quad (7.23)$$

Problemele de extremum condiționat, ca aceea menționată mai sus, se rezolvă utilizând *metoda lui Lagrange*. Mai întâi se scrie expresia diferențialei relației de bază (7.22) și a condițiilor (7.23):

$$\delta S = k\left\{\delta N \ln N + N\delta(\ln N) - \sum_{i=1}^{m}\left[\delta N_i \ln N_i + N_i\delta(\ln N_i)\right]\right\} = 0$$

sau

$$-k\sum_{i=1}^{m}(\ln N_i + 1)\delta N_i = 0;\ \ k \neq 0 \qquad (7.24.1)$$

și

$$\sum_{i=1}^{m}\delta N_i = 0, \qquad (7.24.2)$$

$$\sum_{i=1}^{m}\varepsilon_i\delta N_i = 0. \qquad (7.24.3)$$

Înmulțind relația (7.24.1) cu (-1), pe (7.24.2) cu (α-1), pe (7.24.3) cu β și adunându-le, obținem:

$$\sum_{i=1}^{m}(\ln N_i + \alpha + \beta\varepsilon_i)\delta N_i = 0. \qquad (7.25)$$

Cum δN_i este diferit de zero și logaritmul este pozitiv indiferent de indice, rezultă că paranteza din sumă trebuie să se anuleze pentru fiecare indice:

$$\ln N_i + \alpha + \beta\varepsilon_i = 0$$

sau sub forma exponențială:

$$N_i = e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_i)}. \qquad (7.26)$$

Am obținut astfel numerele de particule N_i (i=1, 2, ... m), deci *legea de distribuție a particulelor după energii*. Constantele α și β se determină din condițiile impuse sistemului. Din prima relație (7.23) rezultă expresia constantei α:

$$N = \sum_{i=1}^{m}N_i = e^{-\alpha}\cdot\sum_{i=1}^{m}e^{-\beta\varepsilon_i}$$

și de aici:

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{\sum_{i=1}^{m}e^{-\beta\varepsilon_i}}.$$

Ca urmare, legea de distribuție (7.26) se poate scrie sub forma

$$N_i = \frac{Ne^{-\beta\varepsilon_i}}{\sum_{i=1}^{m}e^{-\beta\varepsilon_i}}. \qquad (7.27)$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru determinarea constantei β, vom calcula variația entropiei plecând de la expresia (7.22) și o vom identifica cu expresia corespunzătoare din termodinamică. Introducând pe N_i din (7.27) în (7.22), obținem:

$$S = k\left\{ N\ln N - \sum_{i=1}^{m}\left[\frac{Ne^{-\beta\varepsilon_i}}{\sum_{i=1}^{m} e^{-\beta\varepsilon_i}} \cdot \left(\ln N - \beta\varepsilon_i - \ln \sum_{i=1}^{m} e^{-\beta\varepsilon_i} \right) \right] \right\}$$

și, în final:

$$S = k\beta E + kN\ln \sum_{i=1}^{m} e^{-\beta\varepsilon_i} . \qquad (7.28)$$

Până aici, sistemul considerat de noi a fost presupus izolat, deci energia lui E și numărul de particule N rămâneau constante. În cazul mai general, când sistemul poate schimba și energie, și particule cu mediul exterior, putem calcula variația entropiei în funcție de variația energiei și a numărului de particule:

$$dS = k\beta dE + kNd\left(\ln \sum_{i=1}^{m} e^{-\beta\varepsilon_i} \right) + k\ln \sum_{i=1}^{m} e^{-\beta\varepsilon_i} dN . \qquad (7.29)$$

Ultima expresie trebuie să fie identică cu cea dată de relația termodinamică:

$$dS = \frac{dU + pdV - \zeta dN}{T}, \qquad (7.30)$$

în care $\zeta = \mu / N_A$ este potențialul chimic raportat la o singură particulă, iar U are aceeași semnificație ca și E în relația (7.29). Prin identificarea coeficienților variabilelor din cele două relații, se obține:

$$k\beta = \frac{1}{T}$$

$$\frac{pdV}{T} = kNd\left(\ln \sum_{i=1}^{m} e^{-\beta\eta_i} \right). \qquad (7.31)$$

$$-\frac{\zeta}{T} = k\ln \sum_{i=1}^{m} e^{-\beta\varepsilon_i}$$

Din prima relație (7.31) se determină constanta $\beta = 1/kT$ și se constată, dimensional, că în relația (7.18) am introdus, de fapt, constanta lui Boltzmann. Din a treia relație, se poate stabili o legătură între potențialul chimic ζ și constanta α. Într-adevăr, avem:

$$\zeta = -kT(\ln N + \alpha) \text{ și } e^{-\alpha} = Ne^{+\zeta/kT}, \qquad (7.32)$$

ceea ce ne permite să scriem legea de distribuție (7.26) sub forma:

$$N_i = Ne^{\zeta/kT} \cdot e^{-\varepsilon_i/kT} . \qquad (7.33)$$

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Observăm că în expresia entropiei (7.28), ca şi în relaţiile următoare, apare cantitatea

$$Z = \sum_{i=1}^{m} e^{-\varepsilon_i / kT}, \tag{7.34}$$

numită *sumă de stare* sau *funcţie de partiţie*. Dacă se cunoaşte suma de stare, atunci pot fi calculate expresiile funcţiilor caracteristice definite în termodinamică. Entropia devine:

$$S = \frac{U}{T} + kN \ln Z, \tag{7.35}$$

iar energia liberă capătă expresia:

$$F = -kNT \ln Z. \tag{7.36}$$

Supliment VII

Pentru a sublinia generalitatea metodei statistice prezentate mai sus, vom arăta cum, plecând de la relaţia (7.27), scrisă sub forma

$$\frac{N_i}{N} = \frac{e^{-\varepsilon_i / kT}}{\sum_i e^{-\varepsilon_i / kT}}, \tag{VII.1}$$

pot fi deduse legile ce guvernează comportarea gazului ideal: distribuţia Maxwell (distribuţia moleculelor după viteze), formula lui Boltzman (distribuţia moleculelor într-un câmp de forţe conservativ, uniform), ecuaţia de stare a gazului ideal, funcţiile caracteristice (energia liberă, entropia etc).

(a) Distribuţia Maxwell

Legea de distribuţie a moleculelor după energii (rel.VII.1) ne dă probabilitatea ca o moleculă să aibă energia ε_i, ceea ce înseamnă că punctul ei reprezentativ se află în celula i din spaţiul μ. Pentru sistemele macroscopice, nivelele energetice (energiile) pe care le poate ocupa (avea) o particulă sunt atât de apropiate între ele, încât putem considera că variaţia energiei este continuă. (Numărul de nivele energetice pe care se distribuie moleculele este mai mare decât numărul moleculelor.) Ca urmare, relaţia (VII.1) trebuie scrisă sub altă formă, înlocuind *suma de stare* de la numitor cu *integrala stărilor*. În cazul *gazului ideal monoatomic* ştim că energia particulelor depinde de cele trei componente ale impulsului (energia cinetică) şi de cele trei coordonate (energia potenţială de interacţiune cu câmpul exterior). Deci relaţia (VII.1) devine:

$$\frac{dN}{N}=\frac{e^{-\varepsilon(x,y,z,p_x,p_y,p_z)/kT}\cdot dxdydzdp_xdp_ydp_z}{\int\ldots\int e^{-\varepsilon(x,y,z,p_x,p_y,p_z)/kT}\cdot dxdydzdp_xdp_ydp_z}, \qquad \text{(VII.2)}$$

în care dN este numărul de particule care au punctul reprezentativ în domeniul elementar de volum dxdydzdp_xdp_ydp_z, în spațiul μ, cu 6 dimensiuni. Scriind energia ca funcție de coordonate și impulsuri:

$$\varepsilon=\frac{p_x^2}{2m}+\frac{p_y^2}{2m}+\frac{p_z^2}{2m}+\varepsilon_p(x,y,z), \qquad \text{(VII.3)}$$

expresia (VII.2) se poate separa într-un produs de doi factori: unul care depinde numai de impulsuri și altul care depinde numai de coordonate.

$$\frac{dN}{N}=\frac{\exp\left(-\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2mkT}\right)\cdot dp_xdp_ydp_z}{\iiint_{-\infty}^{+\infty}e\exp\left(-\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2mkT}\right)\cdot dp_xdp_ydp_z}\cdot \qquad \text{(VII.4)}$$
$$\cdot\frac{\exp\left(-\frac{E_p(x,y,z)}{kT}\right)\cdot dzdydz}{\iiint_{-\infty}^{+\infty}e\exp\left(-\frac{E_p}{kT}\right)\cdot dxdydz}$$

Dacă ne interesează numai distribuția moleculelor după impulsuri, indiferent de poziția lor în spațiu, atunci vom integra expresia de mai sus în raport cu coordonatele x, y, z pe întreg spațiul și vom obține:

$$\frac{dN_p}{N}=\frac{\exp\left(-\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2mkT}\right)\cdot dp_xdp_ydp_z}{\iiint_{-\infty}^{+\infty}e\exp\left(-\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2mkT}\right)\cdot dp_xdp_ydp_z}. \qquad \text{(VII.5)}$$

Calculând integralele de la numitor (Supliment VI, (d)), obținem expresia distribuției după impulsuri:

$$\frac{dN_p}{N}=\frac{1}{(2\pi mkT)^{3/2}}\cdot\exp\left(-\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2mkT}\right)\cdot dp_xdp_ydp_z. \qquad \text{(VII.6)}$$

Exprimând elementul de volum în coordonate sferice, $4\pi p^2dp=4\pi m^2v^2d(mv)$, obținem expresia cunoscută a distribuției Maxwell după modulul vitezei:

BCU "Ion Creangă" UNIVERSITY LIBRARY

$$\frac{dN_v}{N} = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)dv. \qquad \text{(VII.7)}$$

(b) Distribuția spațială a moleculelor

Dacă pentru același gaz ideal în echilibru termodinamic nu ne interesează distribuția moleculelor după impulsuri, ci numai distribuția lor spațială în câmpul de forțe extern, atunci vom integra relația (VII.4) în raport cu impulsurile și vom obține expresia distribuției după coordonate:

$$\frac{dN_{x,y,z}}{N} = \frac{\exp\left(-\frac{E_p}{kT}\right)dxdydz}{\iiint_{-}^{+\infty}\exp\left(-\frac{E_p}{kT}\right)dxdydz}. \qquad \text{(VII.8)}$$

În cazul particular al gazului ideal aflat în câmpul gravitațional de accelerație g, energia potențială a particulei are expresia mgz și relația (VII.8) devine:

$$\frac{dN_z}{N} = \frac{mg}{kT}\cdot\exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right)dz. \qquad \text{(VII.9)}$$

Întrucât concentrația moleculelor este proporțională cu probabilitatea de a găsi o moleculă în acel loc (acea regiune) din spațiu, putem scrie:

$$\frac{n(z)}{n(0)} = \frac{dN_z/N}{dN_0/N} \qquad \text{(VII.10)}$$

și ca urmare obținem *formula lui Boltzmann* care ne dă distribuția moleculelor în înălțime:

$$n(z) = n(0)\cdot\exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right). \qquad \text{(VII.11)}$$

(c) Ecuația de stare a gazului ideal

Plecând de la relația (5.20) din termodinamică, $p=-(\partial F/\partial V)_T$, și calculând energia liberă conform relației (7.36), se poate stabili ecuația de stare a gazului perfect. Energia particulelor variind continuu, vom înlocui suma de stare $\sum_{i=1}^{m} e^{-\varepsilon_i/kT}$ cu integrala stărilor și energia liberă capătă expresia

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$F = -NkT \ln\left[\iiint_V dxdydz \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{p_x^2}{2mkT}\right) dp_x \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{p_y^2}{2mkT}\right) dp_y \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{p_z^2}{2mkT}\right) dp_z \right] \quad \text{(VII.12)}$$

Calculând integralele (conform Supliment VI, (d)) obținem:

$$F = -NkT \ln\left[V \cdot (2\pi mkT)^{3/2} \right] \quad \text{(VII.13)}$$

și prin derivare în raport cu volumul, se ajunge la binecunoscuta ecuație de stare:

$$p = NkT \cdot \frac{1}{V} = nkT = \frac{\nu RT}{V}. \quad \text{(VII.14)}$$

Rezultatele obținute în aceste aplicații sunt încă o dovadă că în relația (7.19) am introdus, prin integrare, constanta lui Boltzmann, *k*.

Cu toate că raționamentele de mai sus au furnizat relații concordante cu datele experimentale, ipoteza discernabilității poarticulelor identice conduce la cunoscutul *paradox al lui Gibbs*.

(d) Paradoxul lui Gibbs

Calculând variația entropiei în procesul de difuzie reciprocă a două gaze diferite, se obține o creştere a entropiei, rezultat corect, întrucât difuzia este un proces ireversibil. Particularizând rezultatul pentru difuzia a două cantități din acelaşi gaz, se obține de asemenea o creştere a entropiei; însă având în vedere că (fiind acelaşi gaz) starea finală a amestecului este identică cu starea inițială a sistemului, rezultă că entropia lui trebuie să rămână aceeaşi (nu are loc un proces termodinamic), adică ΔS ia valoarea zero.

Am ajuns astfel la paradoxul lui Gibbs, care este cauzat de ipoteza că moleculele, deşi identice, sunt discernabile (pot fi deosebite unele de altele). Admițând că moleculele sunt indiscernabile, paradoxul lui Gibbs este eliminat.

Ne propunem să calculăm entropia gazului ideal, pe baza relației $S = \left(-\partial F / \partial T\right)_V$, energia liberă fiind calculată cu ajutorul lui (VII.13). Prin urmare, se poate scrie:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = Nk \ln V + \frac{3}{2} NkT + \frac{3}{2} Nk + \frac{3}{2} Nk \cdot \ln(2\pi mk), \quad \text{(VII.15)}$$

cu observația că ultimii doi termeni reprezintă o constantă. Introducând constanta universală a gazelor, $R=kN/\nu$, expresia entropiei devine:

$$S = \nu R \ln V + \frac{3}{2} \nu R \ln T + const. \quad \text{(VII.16)}$$

Rezultatul de mai sus coincide cu cel obținut în termodinamică, ceea ce ar confirma corectitudinea metodei utilizate, care însă este limitată la sistemul de

BCU "LUCIAN BLAGA" CLUJ-NAPOCA UNIVERSITY LIBRARY

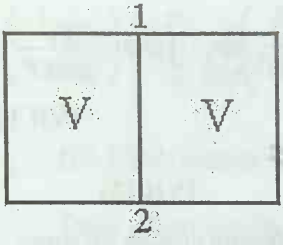


Fig. VII.1

particule independente. În plus, aşa cum a arătat Gibbs (1876), utilizarea expresiei entropiei dată de relaţia (VII.15) conduce la un rezultat paradoxal. Deci metoda nu este corectă. La acest paradox se ajunge calculând variaţia entropiei în procesul de difuzie a gazelor.

În procesul de difuzie reciprocă a două gaze diferite este de aşteptat o creştere a entropiei, procesul fiind ireversibil. Presupunând că luăm câte un mol din fiecare gaz aflat la presiunea p şi temperatura T, ocupând volume egale cu V, dar separate din peretele 1-2 (fig. VII.1), entropia fiecărui gaz, înainte de difuzie, va fi dată de relaţia:

$$S^i = R\ln V + \frac{3}{2}R\ln T + const\,.$$

Entropia sistemului format din cei doi moli de gaz, tot înainte de difuzie este

$$S^i_t = 2R\ln V + 2\cdot\frac{3}{2}R\ln T + 2\cdot const\,. \qquad \text{(VII.16)}$$

Îndepărtând peretele 1-2, gazele difuzează şi fiecare va ocupa volumul $2V$. Entropia pentru fiecare din cele două gaze, după difuzie, va fi:

$$S^f = R\ln 2V + \frac{3}{2}R\ln T + const\,,$$

iar entropia totală, pentru sistemul celor două gaze, după difuzie are expresia:

$$S^f_t = 2R\ln 2V + 2\cdot\frac{3}{2}R\ln T + 2\cdot const\,. \qquad \text{(VII.17)}$$

Creşterea entropiei sistemului în urma procesului de difuzie este dată de diferenţa relaţiilor (VII.17) şi (VII.16)

$$\Delta S = S_f^t - S_i^t = 2R\ln 2 > 0\,. \qquad \text{(VII.18)}$$

Rezultatul de mai sus este în concordanţă cu experimentul. Paradoxul apare în momentul când cele două gaze considerate, lăsate să difuzeze, sunt identice. În acest caz, starea sistemului înainte şi după difuzie este aceeaşi, deci va avea aceeaşi entropie, iar diferenţa ΔS trebuie să fie *nulă*. Singura explicaţie a acestei neconcordanţe este aceea că am greşit ceva la deducerea expresiei entropiei (rel. VII.15).

Gibbs a arătat că paradoxul se datorează faptului că am considerat particulele (moleculele) *discernabile*. Dacă particulele *nu sunt discernabile*, prin permutarea lor nu se obţin microstări distincte ale sistemului. Deci numărul de microstări w trebuie redus, eliminând pe cele obţinute prin permutarea celor N molecule între ele. Adică vom împărţi cu $N!$ şi obţinem:

$$w = \frac{1}{N_1!N_2!\cdots N_m!}. \qquad \text{(VII.19)}$$

Să deducem expresia entropiei gazului ideal plecând de la ultima expresie a ponderii termodinamice.

Urmând aceeaşi cale, utilizând aproximaţia lui Stirling şi formula lui Boltzmann, obţinem următoarea expresie a entropiei:

$$S = k\left[N - \sum_{i=1}^{m} N_i \cdot \ln N_i\right]. \qquad \text{(VII.20)}$$

Introducând mai sus expresia lui N_i din relaţia (7.26) şi având în vedere condiţia (7.23), expresia entropiei devine

$$S = Nk + Nk\alpha + \frac{E}{T}, \qquad \text{(VII.21)}$$

în care am înlocuit pe β cu $1/kT$.

Pentru a calcula entropia gazului ideal monoatomic, în funcţie de volum şi temperatură, utilizăm acelaşi procedeu ca mai sus.

Scriem relaţia (VII.21) sub forma

$$TS = NkT + Nk\alpha T + E \qquad \text{(VII.22)}$$

şi de aici rezultă expresia energiei libere:

$$F = -NkT - NkT\alpha. \qquad \text{(VII.23)}$$

Introducând expresia lui α din relaţia (7.26), obţinem forma finală a energiei libere:

$$F = -NkT + NkT\ln N - NkT\ln\sum_i e^{-\varepsilon_i/kT}. \qquad \text{(VII.24)}$$

Înlocuind în ultima relaţie suma de stare (integrala de stare) pentru gazul ideal, dată de relaţia (rel. VII.12), obţinem:

$$F = -NkT + NkT\ln N - NkT\ln\left[V\cdot(2\pi mkT)^{3/2}\right],$$

iar entropia devine:

$$S = Nk\ln\frac{V}{N} + \frac{3}{2}Nk\ln T + \frac{5}{2}Nk + \frac{3}{2}Nk\ln(2\pi mk). \qquad \text{(VII.25)}$$

Cu această expresie a entropiei gazului ideal în locul relaţiei (VII.15), să procedăm la calculul variaţiei entropiei de difuzie a doi moli din acelaşi gaz. Înainte de difuzie, entropia fiecărui gaz (cu volumul V, la aceeaşi presiune şi temperatură) este:

$$S^i = N_A k\ln\frac{V}{N_A} + \frac{3}{2}N_A k\ln T + \frac{5}{2}N_A k + \frac{3}{2}N_A k\ln(2\pi mk).$$

Entropia întregului sistem, înainte de difuzie, are expresia:

BCU ASSENTIAL UNIVERSITY LIBRARY

$$S^i_t = 2S^i = 2N_A k \ln\frac{V}{N_A} + 2\cdot\frac{3}{2}N_A k \ln T + \frac{5}{2}\cdot 2N_A k + \frac{3}{2}\cdot 2N_A k \ln(2\pi mk).$$

După difuzie scriem entropia pentru doi moli de gaz în volumul $2V$, conform relației (VII.25):

$$S^f_t = 2N_A k \ln\frac{2V}{2N_A} + \frac{3}{2}\cdot 2N_A k \ln T + \frac{5}{2}\cdot 2N_A k + \frac{3}{2}\cdot 2N_A k \ln(2\pi mk).$$

Rezultă, în mod evident:

$\Delta S = S^f_t - S^i_t = 0$.

Așadar, considerând moleculele *indiscernabile*, am eliminat paradoxul lui Gibbs.

Rezolvarea riguroasă a acestei probleme, ca și evaluarea constantei din expresia entropiei, se vor face în cadrul statisticii cuantice.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

8

Fenomene de transport în gaze

8.1. Noțiuni introductive

Sistemele fizice la care ne-am referit până acum, atât din punctul de vedere cinetico-molecular, cât şi termodinamic, erau sisteme omogene în stare de echilibru, adică toți parametrii de stare rămâneau constanți în timp şi egali cu valorile lor medii. În astfel de sisteme nu există fluxuri de particule sau energie. Cunoaşterea funcției de distribuție a moleculelor permite calculul parametrilor macroscopici ai sistemului în starea de echilibru dată.

În acest capitol ne vom referi la sisteme care nu sunt în echilibru. De exemplu, dacă un sistem prezintă neuniformități de temperatură sau densitate, atunci el va evolua din această stare de neechilibru într-o stare de echilibru, sau către o stare staționară. În starea de echilibru, neuniformitățile dispar, dar în starea staționară acestea capătă valori constante în timp. Evoluția sistemului dintr-o stare de neechilibru spre starea de echilibru se face în sensul scăderii neuniformităților.

Dacă neuniformitatea este de densitate, atunci va apărea un transport de masă, de molecule, până ce densitatea se uniformizează. Dacă există o neuniformitate de temperatură, atunci va apărea un transport de energie (căldură) în sensul uniformizării temperaturii, iar dacă există o neuniformitate de mişcare ordonată, de impuls, atunci se va produce un transport de impuls, până ce va dispărea neuniformitatea. Procesele în care apare un transport de masă, energie sau impuls în sensul eliminării neomogenităților sistemului termodinamic, poartă numele de *fenomene de transport*. Ele sunt procese ireversibile tipice.

Neuniformitățile care provoacă fenomenele de transport determină *forțele termodinamice*. Sub acțiunea forței termodinamice, în sistemul termodinamic apare un *flux* sau un *curent* al parametrului care variază. Prin densitatea curentului de difuzie (J), de exemplu, se înțelege cantitatea de substanță transportată în unitatea de timp prin suprafața de arie unitate, dispusă perpendicular pe direcția de transport:

$$J = \frac{1}{S}\frac{dM}{dt}. \qquad (8.1)$$

Fenomenele de transport au loc cu intensităţi diferite în orice substanţă, în stare solidă, lichidă sau gazoasă. Noi ne vom ocupa în primul rând de starea gazoasă, pentru care calculele sunt mai simple.

A studia fenomenele de transport din punct de vedere cinetico-molecular înseamnă a stabili o legătură între *coeficienţii de transport*, mărimi macroscopice măsurabile, şi mărimile microscopice caracteristice moleculelor sistemului. Pentru aceasta, trebuie să cunoaştem proprietăţile moleculelor constituente şi legile lor de mişcare în ansamblu, legile de distribuţie statistică.

Cu toate că în cazul fenomenelor de transport, sistemul nu este uniform şi nu este în echilibru termic, deci nu se supune statisticii Maxwell, noi vom presupune că abaterea de la starea de echilibru nu este mare şi că, aplicând statistica Maxwell, nu vom face o eroare inadmisibilă.

8.1.1. Ciocniri intermoleculare

În teoria cinetico-moleculară simplă se pot obţine unele rezultate corecte fără a lua în considerare, în mod direct, ciocnirile între molecule, cum am procedat la deducerea formulei fundamentale $p=nkT$. În realitate, noi am presupus existenţa ciocnirilor prin care se realizează starea de echilibru a gazului. Dacă într-un gaz în stare de echilibru am introduce un număr de molecule cu viteză mai mare (venind dinspre un perete cu temperatura mai ridicată), atunci starea de echilibru se perturbă, întrucât moleculele nu mai sunt distribuite după viteze conform legii lui Maxwell. Însă după un număr de ciocniri cu alte molecule, se va produce un schimb de energie şi, în final, se va ajunge la o nouă stare de echilibru. În acest caz, s-a produs un transport (sau un transfer) de căldură.

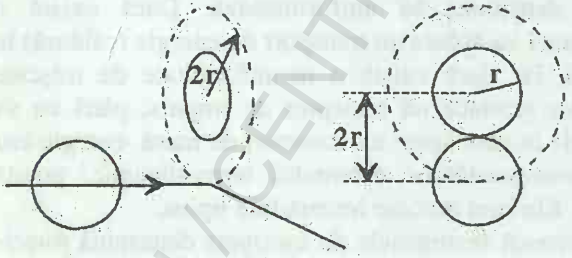


Fig. 8.1

Din experienţă ştim că transportul de căldură, dintr-o regiune cu o temperatură a gazului dată într-o regiune cu temperatura mai coborâtă, se face destul de lent, deşi moleculele au viteze de ordinul sutelor de metri pe secundă. Fenomenul se explică prin faptul că o moleculă se ciocneşte de un număr mare de ori în timp de o secundă, din cauza distanţelor relativ mici între molecule. În acelaşi mod se explică şi viteza redusă a fenomenului de difuzie. Întrepătrunderea a două gaze este împiedicată de ciocnirile frecvente între molecule, urmate de schimbarea direcţiei de mişcare a moleculelor.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Deci ciocnirile intermoleculare joacă un rol esențial în fenomenele de transport şi numai luându-le în considerare vom reuşi să dăm o explicație acestor fenomene.

Pentru a lua în considerare şi ciocnirile între molecule, trebuie să aducem unele completări modelului gazului ideal, în care moleculele sunt considerate puncte materiale. Vom considera moleculele ca având dimensiuni, în primă aproximație fiind sferice (fig. 8.1). Rezultatul ciocnirii a două molecule identice este schimbarea direcției lor de mişcare. Aceasta se datorează existenței forțelor de respingere care se manifestă la distanțe foarte mici. *Distanța minimă până la care se pot apropia centrele a două molecule identice va fi considerată drept diametru al moleculei.* Mai presupunem că la distanțe mai mari decât $2r$, moleculele nu interacționează. Astfel am introdus *modelul sferelor rigide*, asemănând moleculele cu nişte bile nedeformabile care se ciocnesc între ele după legile mecanicii clasice.

Dat fiind că toate moleculele se află într-o mişcare haotică şi continuă, în studiul proceselor de ciocnire vom lua în considerație viteza mişcării relative, una față de alta, a moleculelor.

8.1.2. Drum liber mediu. Secțiune efectivă de ciocnire

În condițiile haosului molecular, toate moleculele se ciocnesc între ele, parcurgând traiectorii rectilinii, ale căror direcții se modifică după fiecare ciocnire. Între două ciocniri succesive, moleculele parcurg drumuri libere de lungimi diferite λ_1, λ_2, ... λ_n (fig. 8.2).

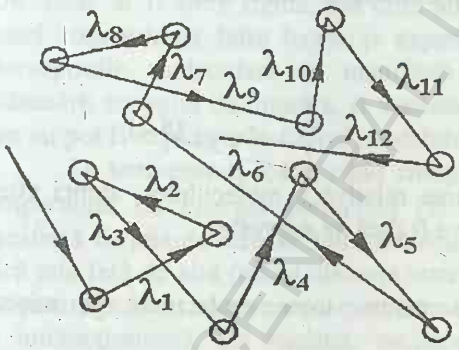


Fig. 8.2

Valoarea medie a drumului liber se defineşte prin media aritmetică a drumurilor libere parcurse de moleculă. Dacă molecula parcurge în unitatea de timp un număr mediu $\overline{\nu}$ de drumuri libere, egal aproximativ cu numărul mediu de ciocniri în unitatea de timp, $\overline{Z}$, rezultă că viteza medie a moleculelor va fi

$$\overline{v} = \overline{\nu} \cdot \overline{\lambda} = \overline{Z} \cdot \overline{\lambda}.$$

Calculul drumului liber mediu se reduce astfel la calculul numărului mediu de ciocniri în unitatea de timp, $\overline{Z}$. Presupunem că toate moleculele sunt imobile, cu excepția uneia pe care o urmărim noi şi care se mişcă cu viteza relativă medie $\overline{v_r}$ (fig. 8.3). Gazul ideal este suficient de rarefiat pentru ca apariția ciocnirilor multiple să fie foarte puțin probabilă.

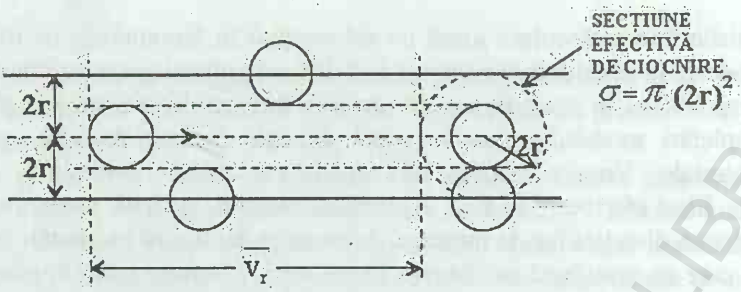


Fig. 8.3

Ciocnirea între două molecule se consideră că are loc dacă acestea se apropie la o distanță mai mică de $2r$, r fiind raza efectivă a moleculei, iar distanța $2r$ se numește *diametru efectiv de ciocnire* al moleculelor.

Dacă o moleculă se deplasează cu viteza relativă medie $\overline{v_r}$, ea va parcurge într-o secundă distanța $\overline{v_r} \cdot (1\ s)$, în raport cu celelalte molecule. În acest timp, ea va ciocni toate moleculele care se află cu centrul în interiorul cilindrului de lungime $\overline{v_r}$ și raza $2r$.

Presupunem că traiectoria rămâne rectilinie în acest timp, deși este modificată prin ciocniri. Notând cu n numărul de molecule în unitatea de volum, numărul de ciocniri suferite de moleculă în unitatea de timp va fi:

$$\overline{Z} = n \cdot \pi \cdot (2r)^2 \cdot \overline{v_r}.$$

Atunci drumul liber mediu va fi egal cu:

$$\overline{\lambda} = \frac{\overline{v}}{\overline{Z}} = \frac{\overline{v}}{n \cdot \pi (2r)^2 \cdot \overline{v_r}}. \qquad (8.2)$$

Dacă luăm în considerare mișcarea relativă a moleculelor, atunci viteza relativă a moleculei 1 față de molecula 2 va fi dată de expresia:

$$v_r^2 = v_1^2 + v_2^2 - 2v_1 v_2 \cos\theta_{12}.$$

Mediind expresia de mai sus pentru toate moleculele în mișcare dezordonată, obținem:

$$\overline{v_r^2} = \overline{v_1^2} + \overline{v_2^2} - 2\overline{v_1 v_2 \cos\theta_{12}} = \overline{v_1^2} + \overline{v_2^2} = 2\overline{v^2}.$$

În limita aproximației $\overline{v^2} \approx \overline{v}^2$, putem scrie:

$$\overline{v_r} \approx \sqrt{2}\,\overline{v}.$$

Exprimând (în 8.2) viteza relativă medie prin expresia de mai sus, obținem:

$$\overline{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot n \cdot \pi \cdot (2r)^2}.$$

Notând secțiunea efectivă de ciocnire cu $\sigma=\pi\cdot(2r)^2$, expresia drumului liber mediu devine:

$$\bar{\lambda}=\frac{1}{\sqrt{2}\cdot n\cdot\sigma}, \qquad (8.3)$$

permițând calculul valorii secțiunii efective de ciocnire pe baza măsurărilor de drum liber mediu.

Această relație ne permite să evaluăm ordinul de mărime al drumului liber mediu, dacă facem unele ipoteze cu privire la diametrul moleculelor. De exemplu, considerând diametrul unei molecule ca fiind 4×10^{-8} cm, secțiunea efectivă de ciocnire este de aproximativ 5×10^{-15} cm^2. În condiții normale de presiune și temperatură, într-un centimetru cub de gaz există $2{,}7\times10^{19}$ molecule. Deci drumul liber mediu va fi de ordinul a 5×10^{-6} cm, ceea ce reprezintă aproximativ 200 diametre moleculare.

Întrucât la temperatură constantă presiunea este proporțională cu numărul de particule din unitatea de volum ($p=nkT$), rezultă că $\bar{\lambda}$ variază invers proporțional cu presiunea. La presiunea de 1 torr, drumul liber mediu va fi de 760 ori mai mare decât la presiunea atmosferică, adică $3{,}8\times10^{-3}$ cm. La o presiune de ordinul 10^{-4} torr, drumul liber mediu devine de ordinul a 40 cm. Aceste evaluări nu sunt decât niște aproximări ale ordinului de mărime al drumului liber mediu, întrucât valoarea secțiunii efective de ciocnire este greu de apreciat. Dacă moleculele ar fi sfere rigide, așa cum am presupus tacit în evaluările de mai sus, atunci concordanța între teorie și experiment ar fi mult mai bună. În realitate, interacțiunile moleculare se manifestă și înainte de momentul ciocnirii, al schimbării sensului de mișcare, și aceasta duce la apariția unor efecte suplimentare care nu pot fi explicate în cadrul modelului sferelor rigide.

La temperaturi joase, când energia cinetică medie a moleculelor (kT) este comparabilă cu energia potențială (ε) de interacțiune în timpul ciocnirii, se manifestă forțele de atracție între molecule. Dacă două molecule trec la o distanță mică una față de alta (totuși distanța între centrele lor fiind mai mare decât $2r$), ele se vor atrage, deci se ciocnesc, ceea ce nu s-ar fi întâmplat între două molecule care nu interacționează. Ca rezultat, secțiunea efectivă de ciocnire este mai mare; drumul liber mediu devine mai scurt.

La temperaturi ridicate, energia cinetică a moleculelor este mare și în timpul ciocnirii moleculele se apropie la distanțe mai mici decât $2r$ între centrele lor. Moleculele pot fi considerate ca sfere elastice. Deci nu putem atribui o valoare precisă diametrului moleculei, ci vom vorbi de distanța *minimă* la care se pot apropia ca o măsură a diametrului efectiv. În evaluarea acestor corecții se ia în considerare faptul că nu toate ciocnirile sunt centrale, deci în timpul ciocnirii moleculele se vor apropia la distanțe diferite.

Rezultatul acestor două acțiuni, de atracție și de respingere între molecule, duce la o reducere a secțiunii efective de ciocnire cu creșterea temperaturii ($kT>\varepsilon$), deci la o creștere a drumului liber mediu.

8.1.3. Distribuția drumului liber

Distanța parcursă de moleculele unui gaz între două ciocniri succesive, deci drumul liber, nu este aceeași pentru toate moleculele la un moment dat și nici pentru o moleculă dată nu este mereu aceeași. În considerentele anterioare am utilizat un drum liber mediu.

Intuitiv ne așteptăm ca drumurile libere cele mai probabile să fie cele scurte, iar cele lungi să fie foarte puțin probabile, cu alte cuvinte, un număr mare de molecule va parcurge distanțe scurte fără ciocnire, dar numai un număr foarte mic va parcurge distanțe lungi fără ciocnire cu alte molecule. În aceste condiții, este natural să ne punem întrebarea: câte molecule din numărul total parcurg fără ciocniri o anumită distanță? Răspunzând la această întrebare, vom stabili legea de distribuție a drumului liber.

Să presupunem că N_0 molecule de gaz se mișcă paralel cu axa OX, străbătând suprafața AB perpendiculară pe axa OX (fig. 8.4). Dintre acestea, numai N molecule vor străbate distanța x fără a suferi ciocniri. Pe unitatea de lungime, o moleculă în mișcare va ciocni în medie $1/\bar{\lambda}$ molecule, $\bar{\lambda}$ reprezentând drumul liber mediu. Pe distanța infinitezimală dx, ea va produce $dx/\bar{\lambda}$ ciocniri. Ca urmare, numărul de ciocniri produse de cele N molecule pe distanța dx va fi $N \cdot dx/\bar{\lambda}$.

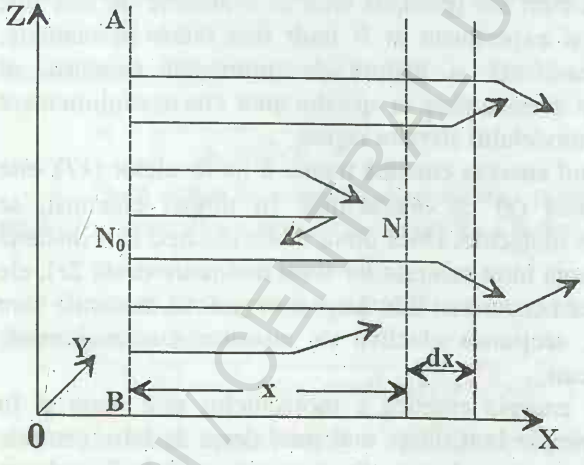


Fig. 8.4

Deoarece prin ciocnire moleculele sunt scoase din fascicul, variația numărului de molecule (a intensității fasciculului) după parcurgerea unei distanțe dx va fi:

$$dN = -N \cdot \frac{dx}{\bar{\lambda}}, \qquad (8.4)$$

semnul (-) indicând scăderea numărului de particule rămase în fascicul (care nu suferă ciocniri), la creșterea distanței (dx) parcurse.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Integrând expresia (8.4) de la x=0 la x,

$$\int_{N_0}^{N} \frac{dN}{N} = -\cdot \int_0^x \frac{dx}{\overline{\lambda}},$$

obținem numărul de molecule care străbat distanța x fără ciocniri:

$$N = N_0 \cdot e^{-x/\overline{\lambda}}. \qquad (8.5)$$

Deci din totalul de N_0 molecule care pleacă din planul AB, numai $N<N_0$ străbat distanța x fără ciocniri.

Pe de altă parte, noi am evaluat numărul de ciocniri care au loc pe distanța dx ca fiind $N \cdot dx/\overline{\lambda}$, deci produsul dintre numărul de molecule N care se deplasează pe distanța dx și raportul $dx/\overline{\lambda}$. Considerând că moleculele care se ciocnesc își schimbă direcția de deplasare, ieșind din fascicul și că se deplasează pe direcția OX, rezultă că numai moleculele care parcurg distanța x fără ciocniri ajung la distanța x+dx, unde vor putea produce ciocniri (fig. 8.4). Deci este justificat să înlocuim pe N din (8.4) cu expresia lui din (8.5), obținând:

$$dN = N_0 \cdot e^{-x/\overline{\lambda}} \cdot \frac{dx}{\overline{\lambda}}. \qquad (8.6)$$

Expresia de mai sus reprezintă *numărul de molecule care produc ciocniri în intervalul dintre x și x+dx*. Scrisă sub forma

$$\frac{dN}{N_0} = \frac{1}{\overline{\lambda}} \cdot e^{-x/\overline{\lambda}} \cdot dx, \qquad (8.7)$$

ea poate fi interpretată ca fiind probabilitatea ca o moleculă să aibă drumul liber cuprins între x și x+dx.

Dacă ultima ciocnire a avut loc în planul AB, următoarea va avea loc în intervalul dintre x și x+dx cu probabilitatea dată de expresia (8.7). Deci *funcția de distribuție* sau *densitatea de probabilitate* este $e^{-x/\overline{\lambda}}/\overline{\lambda}$, în care $\overline{\lambda}$ este drumul liber mediu. Aplicând metoda cunoscută, putem calcula valoarea medie a distanței x parcurse de molecule:

$$\overline{x} = \int_0^{\infty} x \cdot \frac{1}{\overline{\lambda}} \cdot e^{-x/\overline{\lambda}} dx = \overline{\lambda}.$$

Calculul de mai sus nu este decât o confirmare a faptului că legea de distribuție stabilită este corectă. Factorul $1/\overline{\lambda}$ din expresia (8.7) nu este altceva decât constanta A pe care am determinat-o, în alte ocazii, prin condiția de normare. Procedând analog, scriem că o moleculă trebuie să sufere *cu siguranță* o ciocnire undeva între x=0 și x=∞:

$$\int_0^{\infty} A \cdot e^{-x/\overline{\lambda}} dx = 1,$$

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ceea ce conduce la $A = 1/\overline{\lambda}$, cum era de aşteptat.

8.2. Difuzia în gaze

Mişcarea moleculelor, dintr-o regiune de o concentraţie dată, spre o regiune unde concentraţia este mai mică, constituie fenomenul de transport numit *difuzie*. Sensul de mişcare al moleculelor este astfel încât diferenţa de concentraţie scade. Difuzia are loc atât în gaze, cât şi în solide şi lichide. Fenomenul de difuzie este diferit şi independent de alte fenomene macroscopice, cum sunt curenţii de convecţie, cauzaţi tot de diferenţele de densitate, presiune şi temperatură. Aceste mişcări macroscopice maschează adesea fenomenul de difuzie.

Pe de altă parte, un gaz difuzează în alt gaz şi atunci când densităţile lor sunt egale. De exemplu, oxidul de carbon şi azotul sunt două gaze cu aceeaşi masă moleculară relativă, 28, deci nu există o diferenţă de densitate la aceeaşi presiune, şi totuşi gazele se amestecă prin fenomenul de difuzie.

Difuzia are loc şi împotriva câmpului gravitaţional, când un strat de fluid mai dens se găseşte iniţial sub stratul de fluid mai uşor. Între un strat superior de hidrogen în contact cu un strat inferior de azot are loc fenomenul de difuzie, în urma căruia vom găsi azot în stratul superior şi hidrogen în stratul inferior. După un timp suficient de lung, cele două straturi, cu înălţimi nu prea mari, vor avea aceeaşi compoziţie şi, ca urmare, aceeaşi densitate.

8.2.1. Legea lui Fick

Descrierea macroscopică a fenomenului de difuzie, fără a specifica prezenţa moleculelor individuale, este dată de ecuaţia de difuzie în care intră mărimi macroscopice variabile, cum sunt concentraţia şi fluxul de difuzie.

Să considerăm un gaz format din molecule de tip α şi de tip β, în amestec. Concentraţia particulelor de tip α (sau a celor de tip β) se defineşte ca numărul n de particule (molecule, atomi) din unitatea de volum. Considerând cazul simplu când n variază numai de-a lungul unei singure axe de coordonate, pe care o notăm cu X, concentraţia la distanţa x este n, iar la distanţa $(x+\Delta x)$ va fi $(n+\Delta n)$ (fig. 8.5). Difuzia are loc

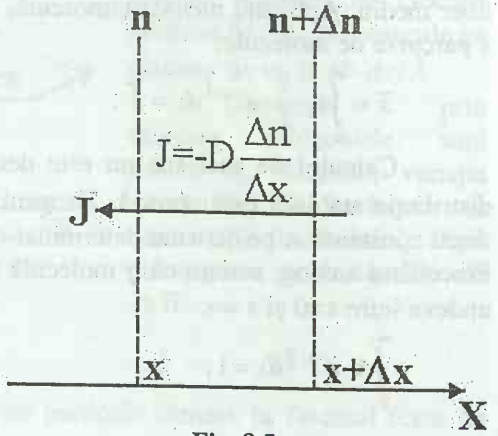


Fig. 8.5

în sensul scăderii concentrației, de la o concentrație dată spre una mai mică. Bineînțeles că toate considerentele sunt în absența curenților macroscopici.

Fluxul de difuzie J (sau fluxul de particule) se definește ca numărul mediu de particule care traversează suprafața cu aria unitate, perpendicular pe ea, în timp de o secundă, în sensul pozitiv al axei OX (sau ca masa de substanță transportată prin unitatea de arie a suprafeței în unitatea de timp). Fiind raportat la unitatea de arie, J se mai numește și densitatea curentului de difuzie, sau densitatea fluxului de difuzie. Densitatea fluxului de difuzie, J, variază cu poziția, dar și cu timpul, deci în cazul general putem scrie că este funcție de x și de t, adică $J=J(x, t)$.

Experimental s-a constatat că densitatea de flux J, în orice poziție x, este proporțională cu gradientul concentrației în acel punct, în forma:

$$J_n(x,t) = -D\frac{\partial n}{\partial x}, \text{ sau } J_\rho(x,t) = -D\frac{\partial \rho}{\partial x}, \qquad (8.8)$$

în care ρ este densitatea, iar D este coeficientul de difuzie. Această lege a fost formulată de Fick în 1855. Ea descrie fenomenul de difuzie în orice mediu, indiferent de starea de agregare: gaz, lichid, solid, plasmă. Semnul minus (-) marchează faptul că transportul de masă (de particule) are loc în sensul descreșterii densității.

Semnificațiile coeficientului de difuzie rezultă din legea lui Fick scrisă cu ajutorul relației (8.1):

$$\frac{1}{S}\frac{dM}{dt} = -D\frac{\partial \rho}{\partial x} \qquad (8.9)$$

și considerând $\partial\rho/\partial x = 1$ și $S=1$, rezultă $D=dM/dt$. Așadar, coeficientul de difuzie este numeric egal cu cantitatea de substanță transportată în unitatea de timp prin suprafața unitate dispusă perpendicular pe direcția fluxului de difuzie, sub acțiunea unui gradient de densitate egal cu unitatea. Din relația (8.9) rezultă pentru coeficientul de difuzie dimensiunile $L^2 \cdot T^{-1}$. Unitatea de măsură în SI este m^2/s, fără a avea o denumire consacrată.

8.2.2. Difuzia în regim staționar. Calcularea coeficientului de difuzie

Am văzut că, în cazul general, fenomenul de difuzie prezintă o variație atât în timp, cât și în spațiu. Concentrația (n), definită ca numărul de particule în unitatea de volum, și gradientul concentrației, $\partial n/\partial x$, depind de timp. În cazul când concentrația, deci și diferența de concentrație între cele două regiuni, este menținută constantă, spunem că difuzia are loc în regim staționar. Aceasta înseamnă că gradientul concentrației nu variază în timp și, ca urmare, fluxul de difuzie este constant.

De exemplu, dacă la capetele unui tub de lungime Δl şi secţiune transversală cu aria S (fig. 8.6) se păstrează, într-un mod oarecare, o diferenţă de concentraţie constantă, Δn, atunci de-a lungul tubului va apărea un gradient de concentraţie constant, $\Delta n/\Delta l$, iar numărul de particule care traversează secţiunea transversală a tubului, în unitatea de timp, va fi egal cu $-D \cdot S(\Delta n/\Delta l)$ şi nemodificat cu timpul.

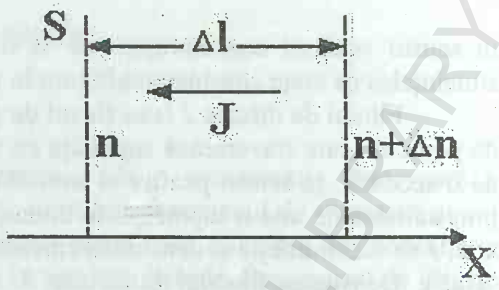


Fig. 8.6

Utilizând noţiunea de drum liber mediu, putem exprima coeficientul de difuzie D în funcţie de caracteristicile moleculare ale gazului. Chiar dacă ne limităm la cazul staţionar, când gradientul de concentraţie este constant, sistemul tot nu este în echilibru, deci nu se aplică riguros legea de distribuţie Maxwell. Studierea riguroasă a fenomenelor de transport, în general, se poate face cu ajutorul ecuaţiei cinetice a lui Boltzmann, care descrie evoluţia unui sistem aflat într-o stare de neechilibru.

În cele ce urmează, vom presupune că abaterea de la starea de echilibru şi de la distribuţia Maxwell este mică şi că viteza de transport este mică în raport cu viteza de agitaţie termică. De asemenea, se presupune că valoarea gradienţilor ce intervin este mică.

Pentru a calcula coeficientul de difuzie, D, trebuie să cunoaştem mai întâi numărul moleculelor care ciocnesc peretele vasului (sau o suprafaţă în interiorul gazului, moleculele venind dintr-o singură parte), în timp de o secundă, pe suprafaţa de arie S. Acest număr se calculează utilizând expresia distribuţiei moleculelor după viteze (vezi Supliment VI (e)), găsindu-se expresia:

$$Z = \frac{1}{4} n \overline{v} \cdot S \,, \qquad (8.10)$$

n fiind numărul de molecule în unitatea de volum, iar $\overline{v}$ - viteza medie.

Utilizând expresia de mai sus, obţinem valoarea corectă a coeficientului de difuzie, numai dacă mai facem o corecţie privind unghiul de incidenţă a moleculelor pe suprafaţa considerată. O expresie mai uşor de stabilit pentru coeficientul de difuzie se obţine făcând ipoteza simplificatoare că 1/3 din numărul total de molecule se mişcă pe direcţia OX, iar dintre acestea 1/6 în sensul pozitiv şi 1/6 în sensul negativ. Deci expresia numărului de molecule care lovesc suprafaţa de arie S în unitatea de timp, venind dintr-o singură parte, devine:

$$Z = \frac{1}{6} n \overline{v} \cdot S \,. \qquad (8.11)$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

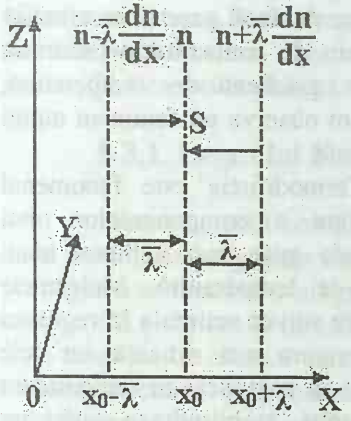


Fig. 8.7

Cu această ipoteză, plauzibilă, dar mai puțin riguroasă, se obține factorul numeric corect al coeficientului de difuzie, 1/3, şi nu 1/2 cum s-ar obține dacă utilizăm relația (8.10), fără corecții.

Pentru a calcula coeficientul de difuzie, să considerăm o suprafață cu aria S, perpendiculară pe OX în interiorul unui gaz şi să calculăm numărul de particule care trec prin ea în unitatea de timp venind din ambele părți, dinspre $+X$ şi dinspre $-X$ (fig. 8.7).

În condiții de echilibru, câte molecule vin dintr-o parte, tot atâtea vin şi din partea opusă, dar când apare un gradient de concentrație, va apărea şi un flux de particule prin suprafața de arie S. Presupunem că există un gradient de concentrație, dar abaterea de la echilibru nu este prea mare.

În primă aproximație, fiecare moleculă care trece prin S a suferit ultima ciocnire la distanța $\bar{\lambda}$, egală deci cu drumul liber mediu. Am spus "în primă aproximație", întrucât nu toate moleculele cad perpendicular pe S. Ultima lor ciocnire a avut loc pe o sferă cu raza $\bar{\lambda}$ în jurul suprafeței S. Deoarece pe distanța $\bar{\lambda}$, de o parte şi de alta a suprafeței S, nu se produc ciocniri între molecule, vom lua în considerare caracteristicile gazului (concentrația) la distanța $\bar{\lambda}$ față de suprafața S.

Concentrația în planul S este n, la distanța $-\bar{\lambda}$, este $n-\bar{\lambda}\cdot(dn/dx)$, iar la distanța $+\bar{\lambda}$, este $n+\bar{\lambda}\cdot(dn/dx)$.

Fluxul total pe unitatea de arie în direcția de creştere a lui x este

$$J=-\frac{1}{6}\bar{v}\left(n+\bar{\lambda}\frac{dn}{dx}\right)+\frac{1}{6}\bar{v}\left(n-\bar{\lambda}\frac{dn}{dx}\right)=-\frac{1}{3}\bar{v}\cdot\bar{\lambda}\frac{dn}{dx}.$$

Prin comparație cu legea lui Fick, rezultă

$$D=\frac{1}{3}\bar{\lambda}\cdot\bar{v}. \qquad (8.12)$$

Observăm că există o proporționalitate a coeficientului de difuzie cu $\sqrt{T}$ (căci avem $\bar{v}\propto\sqrt{T}$) şi o inversă proporționalitate cu p (întrucât avem $\bar{\lambda}\propto 1/p$). O discuție asupra rezultatelor teoretice în comparație cu datele experimentale, privind coeficientul de difuzie, o vom face la sfârşitul capitolului, împreună cu datele privind ceilalți coeficienți de transport.

Fenomenul de difuzie staționară, discutat mai sus, s-a presupus că are loc într-un gaz în care există un gradient de concentrație, dar temperatura este aceeaşi

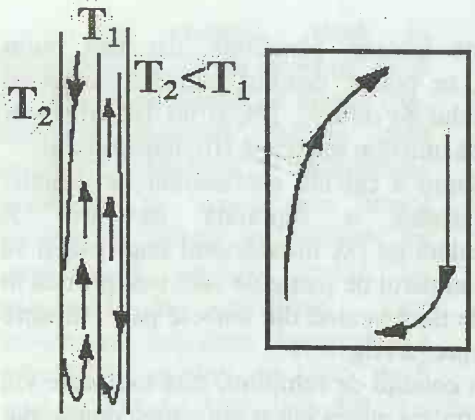


Fig. 8.8

în tot cuprinsul gazului. Dacă însă într-un amestec de două gaze în care există un gradient de concentrație facem să apară un gradient de temperatură, atunci vom observa un fenomen numit *termodifuzie*.

Termodifuzia este fenomenul de separare a componentelor unui amestec de gaze sub acțiunea unui gradient de temperatură. Moleculele mai ușoare se vor acumula în regiunea cu temperatura mai ridicată, iar cele mai grele în regiunea cu temperatura mai coborâtă, stabilindu-se astfel un gradient de densitate, presiunea fiind aceeași. Dacă masa moleculelor celor două componente este aproximativ aceeași, în regiunea cu temperatura mai ridicată se vor aduna moleculele mai puțin voluminoase. Explicarea fenomenului se bazează pe luarea în considerare a forțelor de respingere între molecule în timpul ciocnirii.

În momentul când apare o separare a celor două componente prin fenomenul de termodifuzie, apare și gradientul de concentrație care determină apariția difuziei reciproce, stabilindu-se un echilibru dinamic.

Fenomenul de separare a componentelor prin termodifuzie este foarte mic. Dacă inițial amestecul este de 50 % O_2 și 50 % N_2, distribuit omogen, temperatura fiind aceeași, menținând un capăt al tubului la 0 °C și celălalt la 500 °C, apare următoarea diferență de concentrații: la capătul mai cald 50,27 % N_2 și 49,73 % O_2, iar la capătul rece 49,73 % N_2 și 50,27 % O_2. Cu toate acestea, fenomenul se utilizează în practică pentru separarea izotopilor, dar în combinație cu convecția termică (fig. 8.8). La peretele cald se adună componenta ușoară, iar la cel rece componenta grea. Diferența de densitate duce la apariția convecției termice și astfel în partea superioară se acumulează gazul ușor, iar în partea inferioară cel mai greu. În practică se folosesc coloane de 5-10 m cu diametrul până la 10 mm, având axial un fir de platină încălzit la 1000-1700 °C. Gradientul de temperatură se stabilește între firul central și peretele tubului. Trecerea amestecului de mai multe ori prin aceste coloane de termodifuzie permite separarea izotopilor unui element dat.

8.3. Conductibilitatea termică

Procesul de transmitere a energiei termice, a căldurii, este de asemenea un fenomen de transport. De data aceasta se transportă mișcarea dezordonată a moleculelor, energia lor cinetică de agitație termică, dintr-o regiune dată într-o

regiune mai rece. Într-o regiune caldă a unui solid atomii au o amplitudine de vibrație mai mare, într-o regiune mai caldă a unui gaz, moleculele au o energie cinetică suplimentară. Această energie se transmite, prin ciocniri, moleculelor vecine, fără ca moleculele să capete o mișcare dirijată.

8.3.1. Legea lui Fourier

Pentru a stabili ecuația de propagare a căldurii, vom considera cazul simplu când mediul de propagare este omogen și izotrop, curenții de convenție lipsesc și propagarea se face într-o singură direcție, fără pierderi laterale.

Ca și în cazul difuziei, notăm cu J densitatea fluxului de căldură, adică acea cantitate de căldură care în timp de o secundă străbate suprafața cu aria de o unitate, orientată perpendicular pe direcția de propagare. Experiența arată că propagarea căldurii se face totdeauna dinspre zona mai caldă spre zona mai rece și că densitatea de flux J este proporțională cu gradientul de temperatură:

$$J(x,t) = -\kappa \frac{\partial T}{\partial x}. \qquad (8.13)$$

În cazul când între două puncte la distanța l se menține o diferență de temperatură constantă, T_2-T_1, rezultă:

$$\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{T_2 - T_1}{l} \text{ și } J(x) = -\kappa \frac{T_2 - T_1}{l},$$

adică fenomenul este staționar, fluxul de căldură nu depinde de timp.

Constanta de proporționalitate κ se numește coeficient de conductibilitate termică (conductivitate termică). Această lege a fost stabilită de J. Fourier în anul 1822.

Din legea lui Fourier scrisă sub forma $\delta Q/dt = -\kappa S \cdot (dT/dx)$, rezultă dimensiunile lui κ: $[\kappa]=[Q]/[LT\theta]$ și ca urmare unitatea de măsură este J/m·s·K=W/m·K. Sensul fizic al acestui coeficient rezultă dacă se presupune că avem $dT/dx=1$ și $dS=1$. Deci $\kappa=\delta Q/dt$ reprezintă cantitatea de căldură care în unitatea de timp străbate suprafața unitate izotermă, când în regiunea acestei suprafețe gradientul de temperatură este egal cu unitatea.

8.3.2. Calcularea coeficientului de conductibilitate termică în gaze

Utilizând aceeași metodă ca și în cazul coeficientului de difuzie, putem calcula coeficientul de conductibilitate termică. Mărimea transportată fiind energia cinetică medie de translație a moleculelor, vom lua în considerare nu gradientul de temperatură, ci gradientul acestei energii corelate cu temperatura prin relația:

$$\frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{3}{2}kT\,. \qquad (8.14)$$

În regiunea suprafeței S, energia cinetică medie a moleculelor este $(3/2)kT_0$, iar la o distanță egală cu drumul liber mediu, este $(3/2)k\left(T_0 \pm \bar{\lambda}\cdot(\partial T/\partial x)\right)$. Deci energia termică transportă în unitatea de timp prin suprafața unitate, în direcția axei OX, este:

$$J_x = -\frac{1}{6}n\bar{v}\cdot\left(\frac{3}{2}kT_0 + \bar{\lambda}\frac{3}{2}k\frac{\partial T}{\partial x}\right) + \frac{1}{6}n\bar{v}\cdot\left(\frac{3}{2}kT_0 - \bar{\lambda}\frac{3}{2}k\frac{\partial T}{\partial x}\right).$$

Prin comparația cu legea lui Fourier, vedem că expresia coeficientului de conductibilitate este:

$$\kappa = \frac{1}{3}\bar{\lambda}\bar{v}\cdot n\frac{3}{2}k\,. \qquad (8.15)$$

Ca să luăm în considerare şi alte energii, pe lângă cea de translație (în cazul gazelor poliatomice), este convenabil să introducem căldura specifică la volum constant, c_V:

$$C_V = c_V\cdot N_A\cdot m = \frac{3}{2}k\cdot N_A;\quad \frac{3}{2}k = c_V\cdot m\,.$$

Aşadar, se poate scrie:

$$\kappa = \frac{1}{3}\bar{\lambda}\cdot\bar{v}\cdot n\cdot m\cdot c_V = \frac{1}{3}\bar{\lambda}\cdot\bar{v}\cdot\rho\cdot c_V\,. \qquad (8.16)$$

Se observă imediat independența de presiune (sau de n) a coeficientului de conductibilitate termică al gazelor.

8.4. Vâscozitatea gazelor

Suntem obişnuiți ca fenomenul de vâscozitate sau de frecare internă să-l asociem în primul rând lichidelor, dar el apare şi în gaze şi solide. Din punct de vedere macroscopic, fenomenul este studiat mai ales când se studiază dinamica fluidelor, de aceea ne propunem numai să amintim legea care guvernează fenomenul, pentru a arăta că este un proces de transport şi apoi să calculăm coeficientul de vâscozitate în cadrul teoriei cinetico-moleculare.

8.4.1. Legea lui Newton

Să considerăm un strat de gaz (sau lichid) limitat de două plăci plane paralele, una deplasându-se în direcția OX cu viteza u_x (fig. 8.9), iar cealaltă fiind imobilă (u_x=0). Placa mobilă va antrena moleculele de gaz cu care vine în contact, imprimându-le viteza dirijată u_x, suprapusă vitezei de agitație termică. Este evident

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

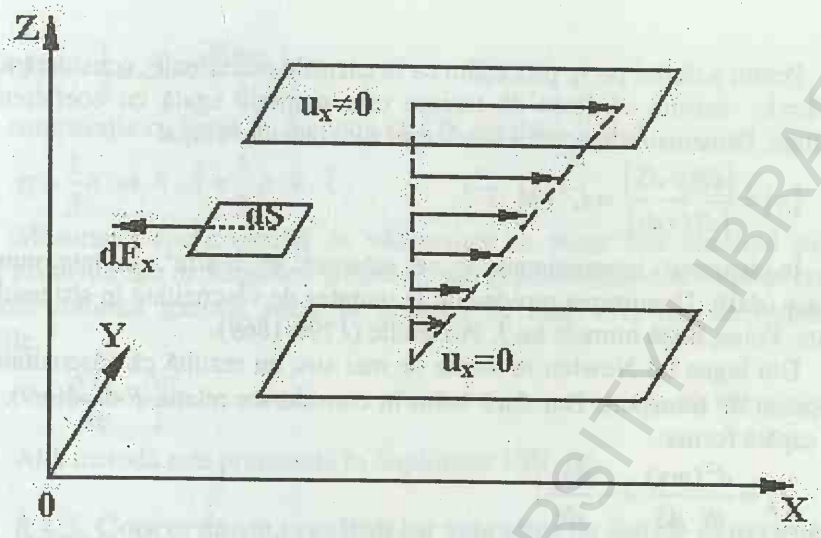


Fig. 8.9

că o moleculă care, datorită agitației termice, se ciocnește cu placa în mișcare cu viteza u_x, va căpăta, în urma ciocnirii, o viteză suplimentară pe direcția *OX*. Stratul de gaz antrenat în mișcare va antrena și el la rândul lui stratul următor, dar cu o viteză mai mică, în așa fel încât apare un gradient al vitezei u_x pe direcția *OZ* (perpendiculară pe viteza de mișcare).

Din punct de vedere cinetico-molecular, explicația (calitativă) a acestui fenomen se bazează pe luarea în considerare a transportului de impuls, dirijat de la stratul cu o viteză dată spre stratul cu viteză mai mică. Datorită agitației termice, prin suprafața de separație, cu aria d*S*, a două straturi de fluid cu viteze de mișcare diferite, moleculele difuzează în ambele sensuri, transportând impulsul lor, $m(u_x+du_x)$, într-un sens și mu_x, în sens contrar. Prin aceasta se realizează un transport de impuls de la stratul cu viteză mai mare spre celălalt strat.

Fenomenul de vâscozitate, de frecare internă, poate fi evaluat prin forța de frecare ce se exercită asupra unității de arie a suprafeței ce separă două straturi cu viteze diferite. Încă în 1686, Newton a observat că această forță este proporțională cu gradientul vitezei pe direcția perpendiculară pe direcția de mișcare:

$$\frac{dF_x}{dS} = -\eta \frac{du_x}{dz}. \qquad (8.17)$$

Factorul de proporționalitate η se numește *coeficient de vâscozitate* sau coeficient de frecare internă. Semnul minus (-) s-a introdus pentru a preciza că forța de frecare (internă) este îndreptată în sens contrar mișcării și prin aceasta se păstrează aceeași formă pentru legile celor trei fenomene de transport.

Pentru a defini pe η, procedăm ca în cazurile precedente; considerând $dS=1$ şi $du_x/dz=1$, rezultă că forţa de frecare este numeric egală cu coeficientul de vâscozitate. Dimensiunile acestui coeficient sunt date de relaţia:

$$[\eta]=\frac{[dF_x/dS]}{[dU/dz]}=L^{-1}\cdot M\cdot T^{-1}.$$

În sistemul internaţional, η se măsoară în $N\cdot s/m^2$, unitate numită şi decapoise (daP). Denumirea provine de la unitatea de vâscozitate în sistemul CGS, care este Poise, după numele lui J. Poiseuille (1799-1869).

Din legea lui Newton în forma de mai sus, nu rezultă că vâscozitatea este un fenomen de transport. Dar dacă luăm în considerare relaţia $F\cdot dt=d(mv)$, atunci (8.17) capătă forma:

$$J_p=\frac{d^2(mv)}{dt\cdot dS}=-\frac{du_x}{dz},$$

ceea ce arată că impulsul transportat în unitatea de timp prin suprafaţa unitate (densitatea fluxului de impuls) este proporţional cu valoarea gradientului de viteză în direcţie normală pe direcţia de mişcare.

Şi frecarea internă, ca şi celelalte fenomene de transport, are loc în orice substanţă, sub orice formă de agregare. În solide nu este posibilă o deplasare a două straturi adiacente pe o distanţă prea mare fără a produce o ruptură, o forfecare, însă este posibilă o deplasare oscilatorie pe distanţe mici.

Pentru a menţine mişcarea de oscilaţie, este necesară cheltuirea unei energii care se transformă în căldură, datorită existenţei forţelor de frecare internă ce se opun mişcării.

În majoritatea cazurilor, coeficientul de vâscozitate este o mărime constantă, aşa cum am presupus şi noi în considerentele de mai sus. Fluidele pentru care η este constant se numesc *fluide newtoniene*. Există însă şi multe excepţii. De exemplu, o suspensie de ciment are o vâscozitate mică la o mişcare cu viteză mare (când este agitat). Unele uleiuri au o comportare asemănătoare, sau complet opusă. Asupra valorii lui η pentru diferite gaze vom reveni în paragraful următor.

8.4.2. Calcularea coeficientului de vâscozitate

Urmând calea pe care am mers pentru a calcula coeficienţii D şi κ, vom stabili şi expresia legăturii dintre η şi mărimile moleculare caracteristice gazului. Impulsul transportat în unitatea de timp prin suprafaţa unitate, pe direcţia gradientului de viteză, este egal cu:

$$\frac{d^2(mv)}{dt\cdot dS}=J_z=-\frac{1}{6}n\bar{v}\left[mu_0+\bar{\lambda}\frac{\partial(mu_x)}{\partial z}\right]+\frac{1}{6}n\bar{v}\left[mu_0-\bar{\lambda}\frac{\partial(mu_x)}{\partial z}\right]$$

sau

$$J_z = -\frac{1}{3} n \cdot \bar{\lambda} \cdot \bar{v} \frac{\partial (m u_x)}{\partial z}$$

şi, prin comparaţie cu legea lui Newton (8.17), rezultă:

$$\eta = \frac{1}{3} n \cdot m \cdot \bar{v} \cdot \bar{\lambda} = \frac{1}{3} \rho \cdot \bar{v} \cdot \bar{\lambda} . \qquad (8.18)$$

Măsurarea coeficientului de vâscozitate se poate face studiind curgerea gazului printr-un tub de lungime l şi rază R, sub acţiunea unei diferenţe de presiune Δp, când volumul gazului scurs în unitatea de timp este dat de formula lui Poiseuille:

$$V = \frac{\pi R^4}{8\eta} \cdot \frac{\Delta p}{l} . \qquad (8.19)$$

Altă metodă este prezentată în Supliment VIII, (h).

8.4.3. Concordanţa rezultatelor teoretice cu datele experimentale

În paragrafele anterioare am dedus expresiile celor trei coeficienţi de transport în gaze:

$$D = \frac{1}{3} \bar{\lambda} \cdot \bar{v}; \quad \kappa = \frac{1}{3} \bar{\lambda} \cdot \bar{v} \cdot \rho \cdot c_V; \quad \eta = \frac{1}{3} \bar{\lambda} \cdot \bar{v} \cdot \rho .$$

Se observă că între aceştia există relaţiile:

$$\eta = \rho \cdot D; \quad \kappa = \rho \cdot c_V \cdot D \text{ şi } \kappa / \eta = c_V , \qquad (8.20)$$

care permit calcularea valorii a doi coeficienţi, când se cunosc valorile mărimilor ρ şi c_V şi se măsoară valoarea celui de al treilea, în aceleaşi condiţii de presiune şi temperatură. Ultima dintre relaţiile (8.20) ne oferă posibilitatea verificării valabilităţii teoriei prezentate mai sus. Datele experimentale pentru un număr mare de gaze au arătat că această relaţie nu este chiar corectă şi că trebuie modificată introducând un factor de corecţie A, de ordinul unităţii:

$$\frac{\kappa}{\eta} = A \cdot c_V .$$

Valoarea constantei A pentru diferite gaze este dată în tabelul 8.1, în timp ce teoria riguroasă a fenomenelor de transport pentru gaze cu molecule sferice dă $A \approx 2{,}5$.

Teoria simplă prezentată de noi are totuşi o fundamentare corectă, confirmată de faptul că reuşeşte să prezinte dependenţa coeficienţilor de transport D, κ şi η de presiune şi de temperatură, într-un interval destul de larg de valori.

De exemplu, pentru argon, la temperatura de 40 °C, coeficientul de vâscozitate rămâne constant în intervalul de presiune 0,01-50 atmosfere (fig. 8.10, a). Concordanţa este uimitor de bună pe un interval de presiune atât de larg. Aceasta dovedeşte că modelul în care atomii sunt consideraţi sfere rigide este adec-

Tabelul 8.1. Valoarea factorului de corecție *A*

Gazul	*A*	Gazul	*A*	Gazul	*A*
Heliu	2,5100	Kripton	2,5400	Azot	1,9700
Neon	2,4700	Xenon	2,5700	Oxigen	1,9100
Argon	2,5300	Hidrogen	2,0200	Clor	1,7900

vat pentru acest interval de presiuni, dar nu mai este bun la presiuni mai mari. La temperatura camerei şi 1500 atm, argonul gazos devine mai dens decât apa şi drumul liber mediu este comparabil cu diametrul atomic (2-3 Å).

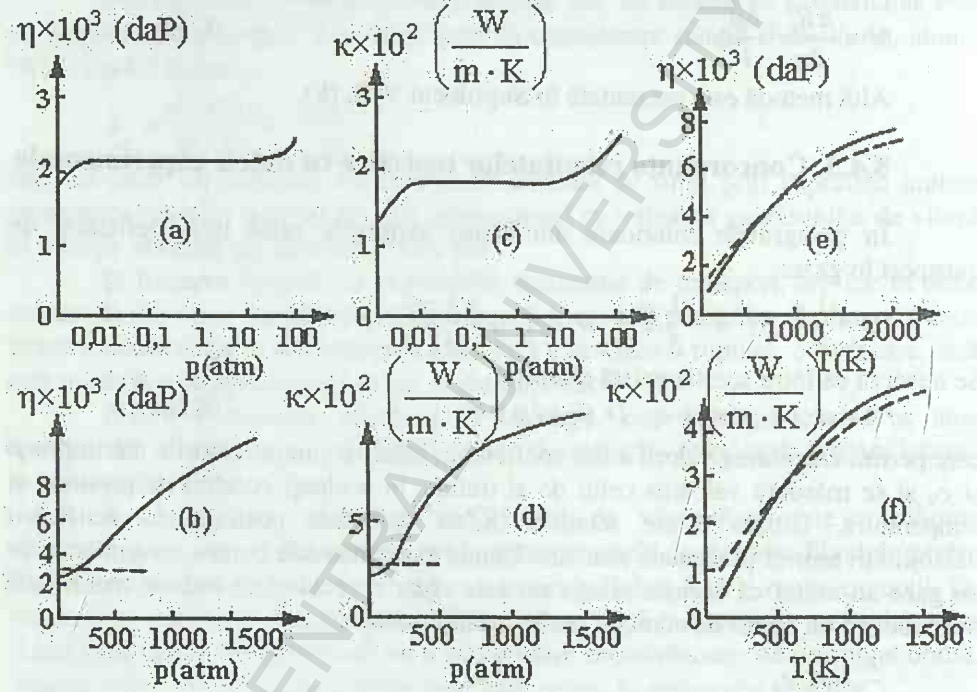


Fig. 8.10 (după [Flowers, Mendoza])

Aceleaşi considerente se pot efectua şi asupra coeficientului de conductibilitate termică:

$$\kappa = \frac{1}{3}\frac{1}{\sqrt{2}n\sigma}\cdot m\cdot n\cdot \bar{v}\cdot c_V = \frac{1}{3}\frac{1}{\sqrt{2}\sigma}\cdot m\cdot c_V\cdot \bar{v}\,.$$

Introducând căldura molară $C_V=N_A\cdot m\cdot c_V$, rezultă:

$$\kappa = \frac{1}{3}\frac{1}{\sqrt{2}\sigma N_A}\cdot \bar{v}\cdot C_V\,.$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Toate mărimile sunt constante pentru un gaz dat, iar $\overline{v}$ depinde numai de temperatură, deci şi κ trebuie să fie independent de presiune.

Datele experimentale au confirmat acest rezultat al teoriei cinetice într-un domeniu larg de temperaturi, ca şi pentru η (fig. 8.10, c şi d). Atât η, cât şi κ sunt proporţionale cu $\overline{v}$, deci cu $\sqrt{T}$, ceea ce se constată şi experimental (fig. 8.10, e şi f). Abaterea curbei pline (experimentale) de la cea punctată (calculată) se explică prin scăderea secţiunii efective de ciocnire (creşterea lui η, respectiv κ) la temperaturi înalte. Este curios că gazele devin mai vâscoase la temperaturi ridicate. Practica noastră zilnică este limitată la lichide, care la temperaturi ridicate sunt mai puţin vâscoase.

Spre deosebire de vâscozitate şi conductibilitate termică, coeficientul de autodifuzie al gazelor este invers proporţional cu densitatea, deci scade cu presiunea:

$$D = \frac{1}{3}\overline{\lambda}\cdot\overline{v} = \frac{1}{3}\frac{1}{\sqrt{2}n\sigma}\cdot\overline{v} = \frac{1}{3\sqrt{2}\sigma}\cdot\frac{m}{\rho}\cdot\overline{v}.$$

Întrucât celelalte mărimi nu depind de presiune, la temperatură constantă, produsul $D\cdot\rho$ rămâne constant la orice presiune. Măsurătorile au confirmat acest lucru pentru presiuni între 1 şi 300 atm.

În concluzie, din punct de vedere calitativ, rezultatele teoriei cinetice, în condiţiile precizate mai sus, sunt confirmate de experiment, dar din punct de vedere cantitativ concordanţa nu mai este atât de bună.

8.5. Fenomene de transport în gaze rarefiate

Am văzut că teoria cinetico-moleculară a fenomenelor de transport conduce la rezultate concordante cu datele experimentale pentru gaze aflate la presiuni între 0,01 şi 100 atmosfere. La presiuni mai mari, densitatea gazului se apropie de aceea a lichidelor şi caracterul fenomenelor se modifică în mod corespunzător. La presiuni mai mici, rarefierea gazelor este atât de accentuată, încât drumul liber mediu poate depăşi dimensiunile vasului şi nu mai putem explica fenomenele de transport prin existenţa ciocnirilor intermoleculare. În aceste condiţii, apar fenomene specifice gazelor rarefiate. Starea de rarefiere a gazelor mai este numită (mai puţin corect) şi vid sau vacuum. Interpretarea teoretică a fenomenelor de transport este mai uşoară în cazul gazelor dense (drumul liber mediu $\overline{\lambda}$ mult mai mic decât dimensiunile liniare d ale vasului) şi în cazul gazelor rarefiate, numite şi "gaze Knudsen" ($\overline{\lambda} >> d$). În cazul când $\overline{\lambda} \approx d$, problemele sunt ceva mai complicate.

8.5.1. Efuzia (trecerea gazelor rarefiate prin orificii mici)

Să analizăm, în primul rând, ce modificări suferă fenomenul de difuzie când presiunea gazului scade. Evident că în situația când drumul liber mediu este mai mare decât dimensiunile vasului, procesul de difuzie nu depinde numai de caracteristicile gazului, $\overline{\lambda}$ şi $\overline{v}$ ($D=(1/3)\overline{\lambda}\cdot\overline{v}$), ci şi de dimensiunile vasului, care limitează drumul liber al moleculelor. Să considerăm un vas separat în două compartimente printr-o membrană subțire, în care există o deschidere de arie S (fig. 8.11). Dacă presiunea gazului în cele două compartimente este diferită, de exemplu $p_1>p_2$, gazul va difuza dintr-un compartiment în altul. Fenomenul se poate desfăşura în moduri diferite, în funcție de aria S a deschiderii şi de presiunea gazului. Dacă dimensiunile deschiderii sunt mai mari decât drumul liber mediu al moleculelor, atunci fiecare moleculă va suferi mai multe ciocniri cu alte molecule în timp ce traversează deschiderea. Are loc fenomenul de difuzie analizat mai sus şi acesta se suprapune unei curgeri macroscopice a gazului prin deschiderea de arie S. Dacă însă diametrul deschiderii este mic în comparație cu drumul liber mediu, ceea ce se realizează printr-un diametru mic al deschiderii şi o presiune redusă a gazului, atunci moleculele care trec prin deschidere nu vor suferi ciocniri cu alte molecule în timpul traversării deschiderii.

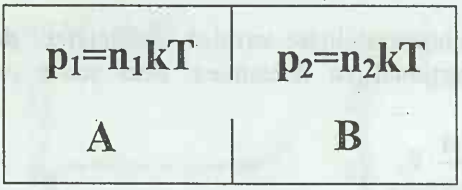


Fig. 8.11

Pentru a evalua numărul de molecule care trec în unitatea de timp prin unitatea de arie a suprafeței deschiderii dintre cele două compartimente, trebuie să facem diferența între numărul de molecule care lovesc, în unitatea de timp, suprafața de arie S dintr-o parte şi din alta. Utilizând relația (8.10), avem:

$$N_1=\frac{1}{4}n_1\cdot\overline{v}\cdot S;\ N_2=\frac{1}{4}n_2\cdot\overline{v}\cdot S \text{ şi } N=N_1-N_2=\frac{S\cdot\overline{v}}{4}(n_1-n_2)$$

şi, introducând presiunea din ecuația termică de stare $p=nkT$, rezultă:

$$N=\frac{1}{4}\frac{S\cdot\overline{v}}{k\cdot T}(p_1-p_2). \qquad (8.21)$$

Deci şi în cazul presiunilor reduse, în gaze rarefiate, pentru curgerea gazului printr-o deschidere mică este necesară o diferență de presiune. Acest proces de trecere a gazelor prin orificii mici se numeşte *efuzie*.

Numărul de molecule care trec în unitatea de timp prin suprafața unitate se mai poate scrie şi sub forma:

$$\frac{N}{S}=\frac{1}{4}\frac{\overline{v}}{kT}(p_1-p_2)=\frac{p_1-p_2}{4kT}\sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}, \qquad (8.22)$$

ceea ce arată dependența de masa molară a gazului. La aceeași temperatură, un gaz ușor efuzează mai repede decât unul greu. Fenomenul stă la baza unei metode de separare a izotopului de uraniu ^{235}U.

Uraniul natural este în majoritate ^{238}U, conținând ^{235}U numai în proporție de 0,7 %. Pentru separarea celor doi izotopi, se transformă uraniul în hexafluorură de uraniu, care este un gaz. Diferența de masă moleculară a celor doi izotopi fiind numai de 1 %, o trecere a hexafluorurii de uraniu natural printr-o membrană poroasă duce la o creștere a concentrației izotopului ^{235}U de la 0,7 % la 0,7035 %, ceea ce arată că operația trebuie repetată de un număr mare de ori, pentru a obține o concentrație utilă.

8.5.2. Conductibilitatea termică

După cum rezultă din expresia coeficientului de conductibilitate termică ($\kappa = (1/3)\bar{\lambda} \cdot \bar{v} \cdot \rho \cdot c_V$), la presiuni reduse gazele devin foarte bune izolatoare termice. Densitatea lor scade, drumul liber mediu devine mai mare decât dimensiunile vasului și procesul de transmitere a căldurii nu mai poate fi interpretat ca un proces de ciocnire între molecule. Transmiterea căldurii se face fără gradient de temperatură, moleculele ciocnind succesiv pereții vasului. Cantitatea de căldură transmisă este proporțională cu numărul de particule care ciocnesc peretele, deci proporțională cu concentrația și în ultimă instanță cu presiunea gazului. Pe această constatare se bazează construcția vaselor "dewar" utilizate atât în laborator, cât și în activitatea generală a oamenilor, ca vase "termos". Aceste vase sunt foarte bune izolatoare termice, datorită faptului că între pereții lor dubli se realizează un vid înaintat, iar pierderile de căldură prin radiație se limitează prin depunerea pe pereți a unui strat reflector.

Pe baza dependenței de presiune a conductivității termice a gazelor rarefiate se construiesc manometrele termoelectrice și cele cu rezistor. Temperatura unui fir încălzit cu un curent electric constant este determinată de pierderile de căldură prin mediul înconjurător. Dacă acesta este un gaz rarefiat, conductivitatea lui termică depinde de presiune, deci și temperatura firului va depinde de presiunea gazului. Măsurând această temperatură, prin variația rezistenței electrice sau cu un termocuplu, putem măsura presiunea gazului.

8.5.3. Fenomenul de vâscozitate în gaze rarefiate

Vâscozitatea, ca fenomen de frecare internă, își pierde sensul în cazul gazelor rarefiate, unde nu există ciocniri între molecule. Moleculele transmit impulsul lor direct pereților și forțele de frecare apar doar la contactul cu peretele, nu și în interiorul gazului. O astfel de curgere se numește *curgere moleculară.*

Să considerăm două plăci plane, una fixă şi alta mobilă, între ele aflându-se un gaz la presiune redusă. Spre deosebire de cazul gazelor dense, în cazul gazelor rarefiate nu există un gradient de viteză pe direcţia *OZ* (fig. 8. 12). O moleculă care a lovit placa fixă se deplasează fără ciocniri până la placa mobilă şi apoi din nou spre cea fixă. Fiecare moleculă care pleacă de la placa fixă spre cea mobilă va străbate distanţa dintre plăci cu o anumită viteză pe direcţia *OZ*, dar având şi o componentă ($-u_x$) a vitezei relative faţă de placa mobilă, şi ca urmare, prin ciocnire, îi transferă plăcii mobile impulsul ($-m \cdot u_x$), frânând-o. Acelaşi impuls este transferat şi de moleculele care se deplasează oblic (cazurile b şi c, fig. 8.12). Impulsul transferat în unitatea de timp pe suprafaţa de arie S este dat de produsul între numărul de molecule care cad în unitatea de timp pe suprafaţă şi impulsul transferat de fiecare moleculă:

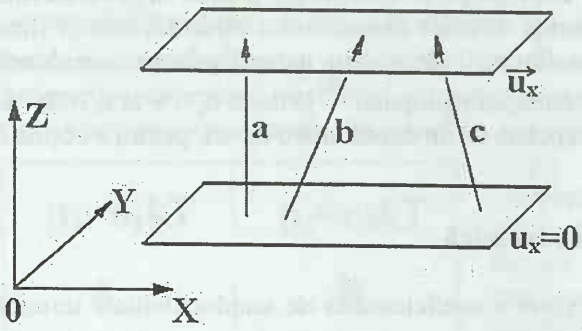


Fig. 8.12

$$N \cdot m \cdot u_x = \frac{1}{4} n \cdot \bar{v} \cdot S \cdot m \cdot u_x .$$

Atunci forţa de frânare a plăcii mobile va avea expresia:

$$F = \frac{1}{4} n \cdot \bar{v} \cdot S \cdot m \cdot u_x \text{ sau } \frac{F}{S} = \frac{1}{4} n \cdot m \cdot \bar{v} \cdot d \cdot \frac{u_x}{d} \qquad (8.23)$$

şi coincide cu legea lui Newton (8.17), dacă socotim că drumul liber mediu $\bar{\lambda}$ este egal cu distanţa între plăci, pe care am notat-o cu d. Diferenţa constă în apariţia factorului 1/4 în loc de 1/3. Deci forţa de frecare depinde numai de viteza plăcii mobile şi nu de distanţa între plăci ($d < \bar{\lambda}$), căci nu există un gradient de viteză. Pe acest fenomen se bazează funcţionarea pompelor moleculare şi este luat în considerare la proiectarea conductelor, a tuburilor de legătură, în instalaţiile de vid etc.

8.5.4. Alte fenomene specifice gazelor rarefiate

(a) *Efectul Knudsen sau efuzia termică.* Un gaz în stare de echilibru este caracterizat prin valori constante ale parametrilor intensivi (presiune şi temperatură) în tot cuprinsul. Două gaze în contact mecanic sunt la aceeaşi presiune, dar pot avea temperaturi diferite. Echilibrul termic se atinge când şi

temperaturile sunt egale. Acest proces se realizează prin intermediul ciocnirilor între molecule.

Să vedem ce se întâmplă în cazul gazelor rarefiate, în care nu există ciocniri între molecule. Să ne imaginăm un dispozitiv (fig. 8.13) format din două incinte, 1 şi 2, separate printr-un perete poros cu dimensiunile porilor mai mici decât drumul liber mediu al moleculelor. Prin peretele poros are loc un proces de efuzie, dar nu datorită diferenţei de presiune sau diferenţei de masă moleculară, ci datorită diferenţei de temperatură: $T_1>T_2$. Iniţial deschidem robinetul R, pentru a egaliza presiunea în cele două incinte conţinând acelaşi gaz. Deci avem $p_1=p_2$ şi $T_1>T_2$. La închiderea robinetului, se observă o ridicare a nivelului lichidului în ramura B (scăderea presiunii în incinta 2) şi coborârea în ramura A (creşterea presiunii în incinta 1). Fenomenul se explică prin trecerea gazului, prin peretele poros, din incinta cu temperatura mai coborâtă în cealaltă. Fenomenul este cunoscut ca *efectul Knudsen* sau *efuzie termică*. Starea de echilibru între cele două incinte se realizează când numărul de molecule care trec prin peretele poros, dintr-o parte şi din alta, este acelaşi. Scriind acest lucru, rezultă:

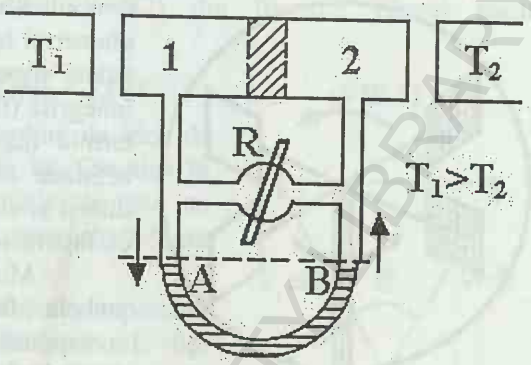


Fig. 8.13

$$\frac{1}{4}n_1\cdot\overline{v_1}\cdot S=\frac{1}{4}n_2\cdot\overline{v_2}\cdot S \text{ sau } \frac{p_1\overline{v_1}}{kT_1}=\frac{p_2\overline{v_2}}{kT_2}$$

şi introducând vitezele medii ca funcţii de temperatură, rezultă:

$$\frac{p_1}{\sqrt{T_1}}=\frac{p_2}{\sqrt{T_2}}, \qquad (8.24)$$

ceea ce arată că în incinta cu temperatura mai ridicată se va stabili şi o presiune mai mare. Dacă robinetul R rămâne deschis, se va stabili un curent de gaz prin peretele poros, curgând dinspre incinta rece spre cea caldă.

Efuzia termică joacă un rol important în fenomenul de "respiraţie" a solului. În timpul zilei stratul superficial se încălzeşte şi aerul din straturile mai adânci şi mai reci vine spre suprafaţă prin efuzie. Noaptea procesul se petrece în sens invers, asigurându-se astfel oxigenarea solului.

(b) *Efectul radiometric* constă în faptul că un corp încălzit neuniform şi scufundat într-un gaz rarefiat are tendinţa să se deplaseze în sensul descreşterii temperaturii. Fenomenul poate fi pus în evidenţă cu ajutorul *radiometrului lui Crookes* (1832-1919). Într-un balon de sticlă din care s-a scos aerul, pentru ca

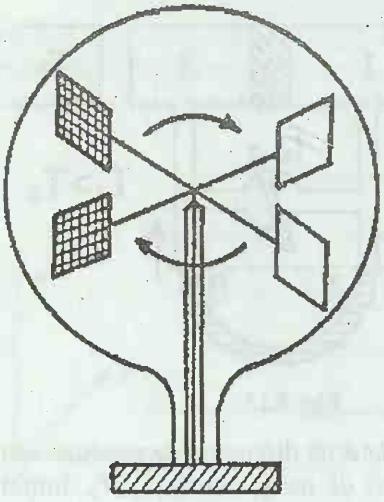


Fig. 8.14

drumul liber mediu să fie mai mare decât diametrul balonului, se suspendă pe un ac patru palete uşoare având o faţă lucioasă şi o faţă înnegrită (fig. 8.14). Cele două feţe sunt izolate termic între ele printr-o foiţă de mica. Sub acţiunea luminii, cele două feţe se încălzesc diferit şi sistemul se pune în mişcare de rotaţie cu faţa lucioasă a paletelor înainte.

Moleculele care ciocnesc paletele, pe ambele feţe, vin spre acestea cu viteza corespunzătoare temperaturii peretelui balonului de sticlă de la care au plecat. După ciocnirea cu paletele, se vor îndepărta de acestea cu viteza corespunzătoare temperaturii suprafeţei (negre sau lucioase) cu care s-au ciocnit. Sub acţiunea luminii, suprafaţa neagră se încălzeşte mai mult şi ca urmare moleculele care o lovesc cu viteza v vor pleca cu viteza $v_1>v$. Impulsul iniţial al sistemului paletă-moleculă este $m\overline{v}$, paleta plecând din repaus. După ciocnire, este $M \cdot V + m \cdot \overline{v_1} = m \cdot \overline{v}$, ceea ce arată că paleta trebuie să capete o mişcare de sens contrar cu mişcarea moleculei după ciocnire. Deci sistemul se va roti cu faţa lucioasă înainte.

Supliment VIII

(a) Asupra calculării vitezei relative medii în ciocnirile moleculare

La acelaşi rezultat cu cel obţinut în § 8.1.2, $\overline{v_r} \approx \sqrt{2}\overline{v}$, în ceea ce priveşte expresia vitezei relative medii a moleculelor, se poate ajunge utilizând distribuţia maxwelliană a moleculelor după viteze.

Să luăm în considerare totalitatea vitezelor pe care le obţine o moleculă fixată oarecare, în urma ciocnirilor consecutive cu celelalte molecule, în raport cu un reper imobil. Distribuţia acestor viteze va respecta legea de distribuţie Maxwell.

Putem privi acum mişcarea moleculei date faţă de molecula cu care a avut ultima ciocnire. Luând în considerare mişcarea relativă, masa moleculei m_1 trebuie înlocuită cu masa redusă $\mu=m_1m_2/(m_1+m_2)=m/2$, cele două molecule fiind identice ($m_1=m_2=m$). Întrucât, în această situaţie, succesiunea ciocnirilor, precum şi forţele de interacţiune nu se modifică, distribuţia vitezelor relative după ciocnire va fi, în primă aproximaţie, tot maxwelliană. Însă viteza relativă medie va fi de $\sqrt{2}$ ori mai

mare, datorită micşorării masei ($m \to \mu = m/2$) din formula vitezei medii $\bar{v} = \sqrt{8kT/\pi m}$:

$$\bar{v}_r = \sqrt{8kT/\pi\mu} = \sqrt{2} \cdot \sqrt{8kT/\pi m} = \sqrt{2} \cdot \bar{v}. \qquad \text{(VIII.1)}$$

Este interesant, în aceeaşi ordine de idei, de urmărit un calcul bazat pe ipotezele lui Clausius în conformitate cu care toate moleculele de gaz au vitezele egale în modul cu $\bar{v}$ *şi sunt distribuite izotrop în spaţiu.*

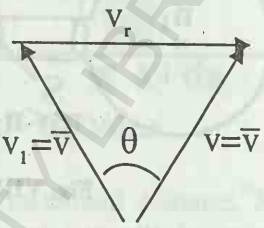


Fig. VIII.1

Să alegem una dintre molecule, raportând mişcarea ei la prima moleculă (molecula 1, fig. VIII.1). Dacă θ reprezintă unghiul dintre direcţia de mişcare a moleculei considerate şi cea a primei molecule, atunci viteza sa relativă (în raport cu prima moleculă) va fi egală cu:

$$v_r = 2\bar{v}\sin\left(\frac{\theta}{2}\right). \qquad \text{(VIII.2)}$$

Având în vederea ipoteza distribuţiei izotrope a moleculelor a lui Clausius, numărul de molecule (din unitatea de volum) ale căror viteze sunt orientate faţă de direcţia de mişcare a moleculei 1 sub unghiuri cuprinse între θ şi $\theta + d\theta$ se poate exprima sub forma:

$$dn = n\int_{\varphi}\frac{d^2\Omega}{4\pi} = n\frac{\sin\theta d\theta}{4\pi}\int_0^{2\pi} d\varphi = \frac{n}{2}\sin\theta d\theta. \qquad \text{(VIII.3)}$$

Atunci viteza relativă medie se va calcula în modul următor:

$$\bar{v}_r = \frac{1}{n}\int v_r dn = \bar{v}\int_0^{\pi}\sin\left(\frac{\theta}{2}\right)\sin\theta d\theta = \frac{4}{3}\bar{v}. \qquad \text{(VIII.4)}$$

Se vede că rezultatul obţinut admiţând ipoteza lui Clausius nu diferă substanţial de forma (VIII.1), utilizată în mod curent în evaluările de teorie cinetică a gazelor.

(b) Difuzia nestaţionară. Ecuaţia difuziei. Timp de relaxare

În cazul cel mai general, fenomenul de difuzie depinde şi de timp. De exemplu, să considerăm două vase pline cu aer şi cu un adaos de amoniac în concentraţii diferite, pe care le punem în legătură printr-un tub cu secţiunea de arie S (fig. VIII.2). Prin fenomenul de difuzie, concentraţiile n_1 şi n_2 ale amoniacului în cele două vase vor tinde să se egalizeze. Întrucât concentraţiile n_1 şi n_2 variază în timp, gradientul dn/dx va fi şi el o funcţie de timp. Variaţia în timp a concentraţiei

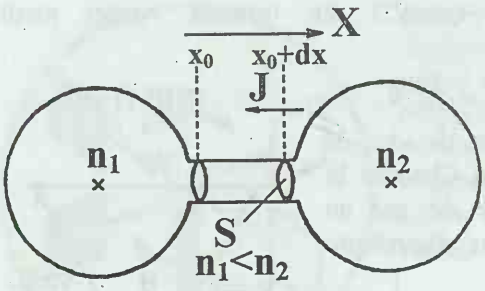


Fig. VIII.2

face ca numărul de particule care traversează suprafața S în poziția x_0 să fie diferit de numărul de particule care traversează aceeași suprafață în poziția x_0+dx. Dacă fluxul de particule care iese din domeniul de volum $dV=Sdx$ prin S la $x=x_0$, este J_{x_0}, fiind dat de legea lui Fick:

$$J_{x_0} = -D\left(\frac{\partial n}{\partial x}\right)_{x=x_0},$$

atunci fluxul de particule care intră în același volum, prin S la $x=x_0+dx$, este:

$$J_{x_0+dx} = J_{x_0} + \left(\frac{\partial J}{\partial x}\right)_{x=x_0} dx + \ldots,$$

neglijând termenii de ordin superior. Observăm că avem $\left|J_{x_0+dx}\right| > \left|J_{x_0}\right|$, dar ambii termeni sunt negativi.

Numărul particulelor care rămân în unitatea de timp, în domeniul de volum $dV=Sdx$, este egal cu diferența celor două fluxuri înmulțite cu aria S:

$$-S\left(J_{x_0+dx} - J_{x_0}\right) = -S\left(\frac{\partial J}{\partial x}\right)_{x=x_0} dx$$

și, pe de altă parte, este egal cu elementul de volum înmulțit cu variația în timp a concentrației, adică $(\partial n/\partial t)\cdot Sdx$. Egalitatea celor două expresii:

$$-S\cdot\left(\frac{\partial J}{\partial x}\right)dx = S\cdot\frac{\partial n}{\partial t}dx,$$

conduce la relația:

$$-\frac{\partial J}{\partial x} = \frac{\partial n}{\partial t}. \qquad \text{(VIII.5)}$$

Aceasta nu este altceva decât ecuația de continuitate, care exprimă conservarea numărului de particule.

Înlocuind pe J cu expresia lui din legea lui Fick, obținem:

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = D\frac{\partial^2 n(x,t)}{\partial x^2}, \qquad \text{(VIII.6)}$$

dacă presupunem că D nu depinde de concentrație, deci nici de poziție.

Relația de mai sus este *ecuația de difuzie* în care n depinde și de x și de t și trebuie scris $n(x,t)$, pentru evidențierea acestui lucru.

Studiind soluțiile ecuației de difuzie în două cazuri particulare, vom avea posibilitatea să tragem unele concluzii importante privind fenomenul de difuzie

BCU IAȘI CENTRALĂ UNIVERSITARĂ

nestaţionară, concluzii valabile şi în cazul fenomenului de conductibilitate termică nestaţionară, guvernat de legi identice din punct de vedere formal.

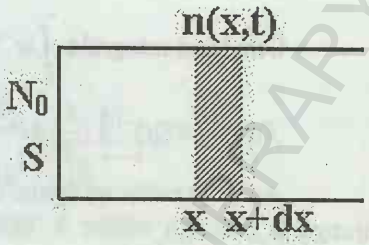


Fig. VIII.3

În primul caz, presupunem următoarele condiţii iniţiale: o coloană semiinfinită dintr-un material oarecare (solid, lichid, gaz), cu secţiunea transversală egală cu S, care se întinde de la x=0 până la x=∞, de-a lungul axei X. Pe faţa x=0 se află N_0 molecule (fig. VIII.3), concentrate într-un strat subţire şi lăsate să difuzeze în materialul coloanei. Să notăm cu $n(x,t)\cdot Sdx$ numărul de molecule care la momentul t se află în stratul cuprins între x şi x+dx. În aceste condiţii, soluţia ecuaţiei (VIII.6) este de forma:

$$n(x,t) = \frac{N_0}{S(\pi Dt)^{1/2}} \cdot e^{-x^2/4D\cdot t}. \qquad \text{(VIII.7)}$$

Prin simpla substituire în ecuaţia (VIII.6), se verifică imediat că expresia (VIII.7) satisface ecuaţia de difuzie. Reprezentând grafic valoarea concentraţiei în funcţie de distanţă, la diferite intervale de timp (fig. VIII.4), observăm scăderea concentraţiei cu creşterea distanţei, ceea ce era normal de aşteptat.

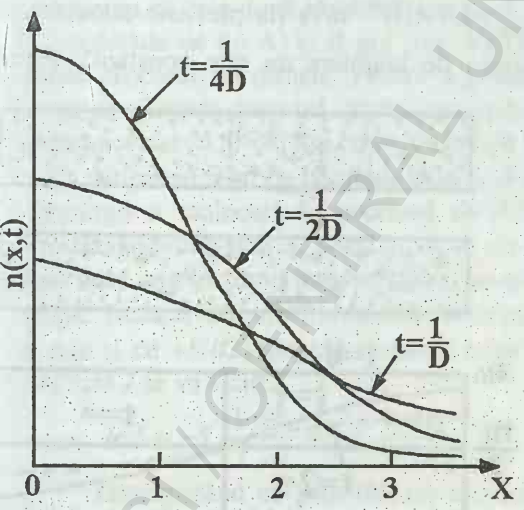


Fig. VIII.4

Modul cum am abordat problema este pur macroscopic, dar şi pe această cale putem trage unele concluzii interesante. Din punct de vedere cinetico-molecular, difuzia este un proces aleator şi este imposibil să se prezică cât de departe va difuza o anumită moleculă. Curbele din grafic ne dau numai *valoarea medie* a distanţei până la care ajung n molecule în timpul t. Dacă ne referim la o singură moleculă în loc de N_0, aceste curbe reprezintă funcţia de distribuţie $f(x)$ a distanţelor parcurse de o moleculă la un moment dat.

Valoarea medie a distanţei nete parcurse de o moleculă în timpul t se calculează cu metodele obişnuite:

$$\overline{x}(t) = \frac{S}{N_0}\int_0^\infty x\cdot n(x,t)dx = \int_0^\infty (\pi Dt)^{-1/2}\cdot xe^{-x^2/4Dt}dx\,.$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Utilizând integrala $\int_0^\infty xe^{-\alpha x^2}dx = 1/2\alpha$, obținem:

$$\overline{x}(t) = (\pi Dt)^{-1/2} \cdot \frac{1}{2} \cdot 4D \cdot t = \frac{2}{\sqrt{\pi}}(Dt)^{1/2}. \qquad \text{(VIII.8)}$$

Acest rezultat ne spune că timpul t necesar ca moleculele care difuzează să ajungă la distanța medie $\overline{x}$ este proporțional cu pătratul distanței. Evident că în drumul lor la întâmplare, produs de agitația termică, moleculele se mișcă în toate direcțiile, unele parcurgând mai mult decât $\overline{x}$, altele mai puțin, dar distanța medie până la care ajung moleculele în mișcarea lor dirijată, după timpul t, sub acțiunea gradientului de concentrație, este dată de relația (VIII.8), cunoscută și ca *legea rădăcinii pătrate din t.*

Relația dintre $\overline{x}$ și t ne permite să evaluăm, într-o primă aproximație, viteza de înaintare prin difuzie a moleculelor unui gaz într-altul. De exemplu, să ne referim la o incintă paralelipipedică plină cu azot la presiunea atmosferică și temperatură normală, în care pe una din fețe facem să apară un strat de oxigen, care este lăsat să difuzeze în azot. Ne întrebăm cât timp este necesar pentru ca moleculele de oxigen să parcurgă prin difuzie distanța de 1 m?

Pe baza relației (VIII.8), avem $t = \pi \cdot \overline{x}^2 / 4D$ și cunoscând coeficientul de difuzie al oxigenului în azot, $D_{N_2 \to O_2} = 1{,}7 \times 10^{-5}$ m^2/s (la presiune atmosferică), rezultă t=4.6×10^4 s=12 ore. Însă viteza de înaintare nu este constantă. Primul centimetru este parcurs în 4,6 secunde.

În al doilea caz, să considerăm un vas de lungime l și secțiune transversală cu aria S (fig. VIII.5), destul de mică pentru a împiedica curenții de convecție.

Într-o jumătate se află n_0 molecule în unitatea de volum, iar în cealaltă zero molecule de același fel. Pentru a împiedica formarea de curenți macroscopici, în practică vasul gol se umple cu un alt gaz, ale cărui molecule au aceeași masă și sunt asemănătoare ca structură cu cele ale primului gaz, sau chiar cu același gaz, dar având în moleculă atomi radioactivi. Difuzia începe la momentul t=0 și după un timp infinit, concentrația va

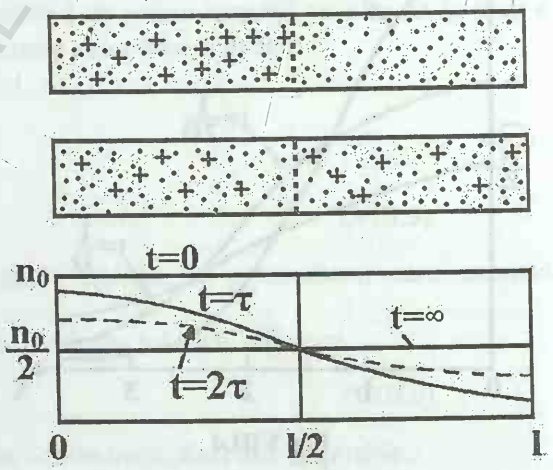


Fig. VIII.5

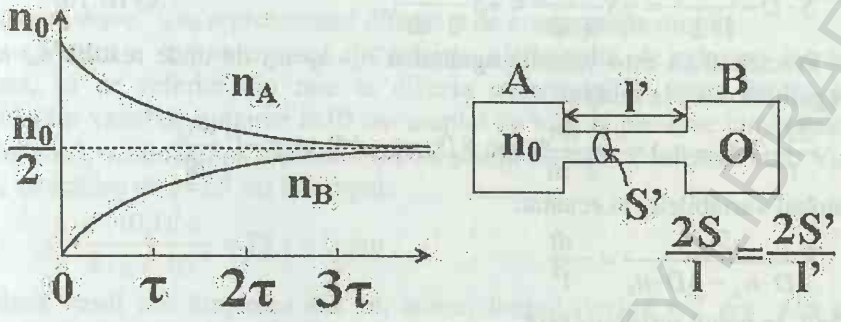


Fig. VIII.6

fi aceeaşi, $n_0/2$, în tot vasul. După un interval de timp oarecare t, concentraţia va fi o funcţie de distanţă, fiind descrisă de o serie Fourier.

Iniţial concentraţia în prima jumătate este n_0 şi ea scade, în timp ce în a doua jumătate creşte, diferenţa de concentraţie scăzând mereu. Timpul după care diferenţa de concentraţie scade de e ori se numeşte *timp de relaxare* sau constanta de timp a procesului.

Pentru a stabili o expresie aproximativă a timpului de relaxare, să presupunem că cele două jumătăţi de vas, A şi B, vor fi înlocuite cu două vase, A plin (molecule de tip A) şi B gol (fig. VIII.6), conectate printr-un tub îngust care permite procesul de difuzie. Pentru a putea compara situaţia cu cea anterioară, trebuie să păstrăm raportul dintre secţiunea transversală şi lungimea tubului de legătură acelaşi cu al vasului cu secţiunea de arie S şi lungime l considerat mai sus.

Numărul total de particule este $n_0 \cdot S(l/2)$. Distanţa medie pe care trebuie să o parcurgă o moleculă în procesul de difuzie este aproximativ $l/2$, secţiunea transversală având aria S. Dacă şi tubul de legătură între A şi B va avea acelaşi raport între aria secţiunii transversale şi lungime, $2S/l$, atunci viteza de difuzie va fi aceeaşi. Notând cu $-S(l/2)\cdot(dn_A/dt)$ numărul moleculelor care ies din A într-o secundă şi cu $+S(l/2)\cdot(dn_B/dt)$ numărul celor care intră în B într-o secundă, fluxul de difuzie J se va scrie:

$$J \cdot S = -S \cdot \frac{1}{2}\frac{dn_A}{dt} = +S \cdot \frac{1}{2}\frac{dn_B}{dt}. \qquad \text{(VIII.9)}$$

Presupunând că prin difuzie se modifică puţin concentraţiile în A şi B, aplicăm legea lui Fick şi în primă aproximaţie avem:

$$J = D\frac{n_A - n_B}{l/2}.$$

Înlocuind ultima expresie în relaţia (VIII.9), obţinem:

$$S \cdot D \frac{n_A - n_B}{l/2} = -S \frac{l}{2} \frac{dn_A}{dt} = +S \frac{l}{2} \frac{dn_B}{dt}. \qquad \text{(VIII.10)}$$

Precizând că este valabilă egalitatea $n_A+n_B=n_0$, de unde rezultă $n_B=n_0-n_A$, prima egalitate duce la relația:

$$\frac{2D}{l}(2n_A - n_0) = -\frac{1}{2}\frac{dn_A}{dt} \text{ sau } 8D \cdot n_A - 4D \cdot n_0 = -l^2 \frac{dn_A}{dt},$$

și, separând variabilele, la ecuația:

$$\frac{dn_A}{8D \cdot n_A - 4D \cdot n_0} = -\frac{dt}{l^2}.$$

Integrând, se poate scrie succesiv:

$$\int_{n_0}^{n_A} \frac{dn_A}{n_A - n_0/2} = -\int_0^t \frac{8D}{l^2} dt,$$

$$\ln(n_A - n_0/2) - \ln(n_0 - n_0/2) = -\frac{8D}{l^2} t,$$

$$n_A - \frac{n_0}{2} = \frac{n_0}{2} \cdot e^{-(8D/l^2)\cdot t}$$

și, în final:

$$n_A = \frac{n_0}{2}\left(1 + e^{-8Dt/l^2}\right) = \frac{n_0}{2}\left(1 + e^{-t/\tau}\right). \qquad \text{(VIII.11)}$$

Ultima egalitate conduce la relația:

$$-\frac{l^2}{8D} \cdot \frac{dn_B}{dt} = n_B - \frac{n_0}{2},$$

sau, prin integrare:

$$\int_0^{n_B} \frac{dn_B}{n_B - n_0/2} = -\int_0^t \frac{8D}{l^2} dt,$$

la

$$n_B - \frac{n_0}{2} = \frac{n_0}{2} \cdot e^{-(8D/l^2)t},$$

sau

$$n_B = \frac{n_0}{2}\left(1 - e^{-(8D/l^2)t}\right) = \frac{n_0}{2}\left(1 - e^{-t/\tau}\right). \qquad \text{(VIII.12)}$$

unde $\tau=l^2/8D$ este timpul de relaxare. Se verifică ușor că pentru $t=0$, avem $n_A=n_0$, iar $n_B=0$ și că este valabilă relația $n_A+n_B=n_0$ pentru orice valoare a lui t.

Expresia timpului de relaxare, $\tau=l^2/8D$, este foarte apropiată de expresia corectă $l^2/\pi^2 D$, obținută în cadrul teoriei riguroase. Legea exponențială de variație a concentrației explică definiția dată mai sus timpului de relaxare. La momentul $t=\tau$,

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

diferența de concentrație devine n_A-n_B=n_0/e. În general, diferența de concentrație este Δn=n_A-n_B=$e^{-t/\tau}$, n_0 reprezentând diferența de concentrație inițială.

Pentru a estima ordinul de mărime al timpului de relaxare într-un caz concret, să ne referim din nou la difuzia oxigenului în azot. Pentru aceasta considerăm vasul de lungime l=10 cm umplut cu azot la presiune atmosferică, dar jumătatea A conținând n_0 molecule de oxigen în fiecare centimetru cub. Valoarea lui n_0 va scădea de e=2,7 ori în timpul:

$$\tau = \frac{(0,1)^2}{8 \cdot 1,7 \cdot 10^{-5}} = 73 \text{ s} \approx 1 \text{ min},$$

dar dacă vasul are lungimea l=1 m, atunci timpul devine t=2 ore. Am utilizat aceeași valoare, D=1,7×10^{-5} m^2/s, pentru coeficientul de difuzie al oxigenului în azot (tabelul 8.2).

(c) Difuzia reciprocă (în amestecuri de gaze)

În toate considerentele anterioare, ne-am referit numai la difuzia unui anume tip de molecule, fără a ține seamă de faptul că în locul lor trebuie să difuzeze în sens invers alte molecule pentru a se păstra aceeași presiune, același număr total de particule în unitatea de volum. Această situație se întâlnește numai în cazul când moleculele studiate difuzează într-un gaz format din același tip de molecule. Pentru a putea distinge moleculele care difuzează de restul gazului, se utilizează un izotop radioactiv al gazului respectiv. În aceste condiții, coeficientul de difuzie, a cărui expresie este dată de relația (8.12), se numește *coeficient de autodifuzie*, iar procesul fizic este numit *autodifuzie*.

În practică, are mare importanță fenomenul de difuzie a unui gaz în alt gaz, pentru care trebuie să definim coeficientul de difuzie corespunzător. Este evident că un gaz ușor (cu masa moleculară mică) are, la aceeași temperatură, o viteză medie mai mare și, ca urmare, un coeficient de difuzie mai mare decât un gaz mai greu. Ca urmare, difuzia unui gaz în amestec este determinată și de caracteristicile gazului în care difuzează. Moleculele acestuia din urmă trebuie să ia locul celor care au difuzat.

Să presupunem că avem un amestec de două gaze A și B, numărul de molecule în unitatea de volum fiind respectiv n_A și n_B. La echilibru, ele sunt amestecate uniform. Într-o stare de neechilibru, va exista un gradient dn_A/dx al concentrației moleculelor de tip A pe direcția x. Dacă presiunea este peste tot constantă, atunci suma n_A+n_B este o mărime constantă și, ca urmare, va exista un gradient egal și de sens contrar pentru moleculele de tip B. Deci atunci când este satisfăcută egalitatea n_A+n_B=const., avem:

$$\frac{dn_A}{dx} = -\frac{dn_B}{dx}. \qquad \text{(VIII.13)}$$

BCU CLUJ / UNIVERSITY LIBRARY

Printr-un plan imaginar care separă în două amestecul nostru de gaze, va trece un flux de molecule de tip A şi un flux de molecule de tip B, exprimate prin legea lui Fick,

$$J'_A = -\frac{1}{3}\overline{\lambda_A}\cdot\overline{v_A}\frac{dn_A}{dx} \text{ şi } J'_B = -\frac{1}{3}\overline{\lambda_B}\cdot\overline{v_B}\frac{dn_B}{dx},$$

în care am introdus expresia coeficientului de autodifuzie pentru fiecare gaz, în funcţie de viteza medie a moleculelor unui gaz (de exemplu A) şi de drumul liber mijlociu al acestora în amestec. Dacă cele două gaze ar fi identice, atunci am avea $D_A=D_B$ sau $(1/3)\overline{\lambda_A}\cdot\overline{v_A} = (1/3)\overline{\lambda_B}\cdot\overline{v_B}$ şi cele două fluxuri de difuzie se compensează reciproc. Dacă cele două gaze formând amestecul sunt diferite şi presiunea este aceeaşi în tot volumul gazului, atunci trebuie să existe o mişcare a gazului ca un întreg (macroscopic) prin planul separator imaginar. Această mişcare se suprapune mişcării de agitaţie termică, prin care se realizează difuzia. Notând cu v_0 viteza de deplasare a masei de gaz perpendicular pe planul de separaţie, numărul de molecule care traversează unitatea de arie a suprafeţei în unitatea de timp este $n\cdot v_0$, unde n este egal cu n_A+n_B.

Pentru ca presiunea gazului să rămână constantă în tot domeniul, viteza de antrenare macroscopică v_0 trebuie să aibă o astfel de valoare, încât transportul macroscopic de masă, $n\cdot v_0$, să fie compensat prin fenomenul de difuzie. Deci trebuie să avem:

$$J'_A + J'_B + n\cdot v_0 = 0.$$

Înlocuind aici expresiile fluxurilor de difuzie şi având în vedere relaţia (VIII.13):

$$n\cdot v_0 = \frac{1}{3}\frac{dn_A}{dx}\left(\overline{\lambda_A}\cdot\overline{v_A} - \overline{\lambda_B}\cdot\overline{v_B}\right) = \frac{1}{3}\frac{dn_B}{dx}\left(\overline{\lambda_B}\cdot\overline{v_B} - \overline{\lambda_A}\cdot\overline{v_A}\right),$$

se obţine viteza de antrenare a gazului de forma:

$$v_0 = \frac{1}{3}\frac{dn_A}{dx}\left(\frac{\overline{\lambda_A}\cdot\overline{v_A}}{n} - \frac{\overline{\lambda_B}\cdot\overline{v_B}}{n}\right) = \frac{1}{3}\frac{dn_B}{dx}\left(\frac{\overline{\lambda_B}\cdot\overline{v_B}}{n} - \frac{\overline{\lambda_A}\cdot\overline{v_A}}{n}\right).$$

Numărul total de molecule de tip A care traversează suprafaţa unitate a planului considerat, în unitatea de timp, este

$$J_A = J'_A + n_A\cdot v_0 = -\frac{1}{3}\frac{dn_A}{dx}\left(\overline{\lambda_A}\cdot\overline{v_A} - \frac{n_A\cdot\overline{\lambda_A}\cdot\overline{v_A}}{n} + \frac{n_A\cdot\overline{\lambda_B}\cdot\overline{v_B}}{n}\right)$$

şi, ţinând cont de egalitatea $n=n_A+n_B$, rezultă:

$$J_A = -\frac{1}{3}\frac{dn_A}{dx}\left(\frac{n_B}{n}\overline{\lambda_A}\cdot\overline{v_A} + \frac{n_A}{n}\overline{\lambda_B}\cdot\overline{v_B}\right). \qquad \text{(VIII.14)}$$

În mod analog se obţine fluxul de difuzie pentru moleculele de tip B:

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$J_B = -\frac{1}{3}\frac{dn_B}{dx}\left(\frac{n_A}{n}\overline{\lambda_B}\cdot\overline{v_B} + \frac{n_B}{n}\overline{\lambda_A}\cdot\overline{v_A}\right). \qquad \text{(VIII.15)}$$

Din comparația ultimelor două relații (VIII.14 și VIII.15) cu legea lui Fick, observăm că expresia *coeficientului de difuzie reciprocă* este aceeași pentru ambele tipuri de molecule:

$$D_A = D_B = \frac{1}{3}\left(\frac{n_B}{n}\overline{\lambda_A}\cdot\overline{v_A} + \frac{n_A}{n}\overline{\lambda_B}\cdot\overline{v_B}\right). \qquad \text{(VIII.16)}$$

Difuzia gazului A în gazul B este caracterizată prin coeficientul de difuzie D_A, egal cu coeficientul de difuzie D_B al gazului B în gazul A (Tabelul VIII.1). La limită, când concentrația relativă a gazului A în amestec, n_A/n, este foarte mică, tinzând la zero, concentrația relativă n_B/n tinde către unitate și coeficientul de difuzie reciprocă devine:

$$D = \frac{1}{3}\overline{\lambda_A}\cdot\overline{v_A},$$

având expresia coeficientului de autodifuzie.

Tabelul VIII.1. Valori ale coeficientului de difuzie reciprocă

Gaze	$D_{1\text{-}2}\times10^5$ (m²/s)
$H_2 \rightarrow O_2$	6,79
$O_2 \rightarrow N_2$	1,74
$CO \rightarrow H_2$	6,42
$CO_2 \rightarrow O_2$	1,83
$CO_2 \rightarrow H_2$	5,38
$H_2O \rightarrow CO_2$	0,98
$CO_2 \rightarrow CO$	1,36

Faptul că în expresia coeficientului de difuzie reciprocă intervine concentrația relativă $C_A=n_A/n$ sau $C_B=n_B/n$ ne sugerează posibilitatea unei alte definiri a coeficientului de difuzie. Pentru a caracteriza fenomenul de difuzie putem urmări, ca până acum, variația numărului de molecule de un anume tip în unitatea de volum (dn_A/dx), sau putem urmări variația concentrației relative a moleculelor de un anume tip (dC_A/dx). Pentru aceasta este suficient să utilizăm relația de definiție $C_A=n_A/n$, de unde se obține $n_A=n\cdot C_A$ și $dn_A/dx=n(dC_A/dx)$, iar expresia fluxului de difuzie devine $J_A=-(1/3)\cdot D_A\cdot n\cdot(dC_A/dx)$. Dacă socotim drept coeficient de difuzie produsul $D\cdot n=D'$, observăm că acesta nu depinde de numărul total de particule în unitatea de volum. Altfel spus, *produsul* $D\cdot\rho$ (ρ-densitatea amestecului) *nu depinde de presiune*, ceea ce constituie un criteriu pentru verificarea experimentală a teoriei cinetice simple a fenomenului de difuzie în gaze.

(d) Conductibilitatea termică nestaționară

Și în cazul transportului de căldură, ca și în cazul difuziei, putem scrie ecuația de continuitate bazându-ne pe legea conservării energiei. Făcând diferența între fluxul de căldură care intră în domeniul cuprins între planele A și B

BCU IAȘI

(fig.VIII.7) şi cel care iese, găsim cantitatea de căldură rămasă în acel domeniu. Deci avem:

$$(J_{x_0} - J_{x_0+dx}) \cdot S = -\frac{\partial J}{\partial x} \cdot dx \cdot S .$$

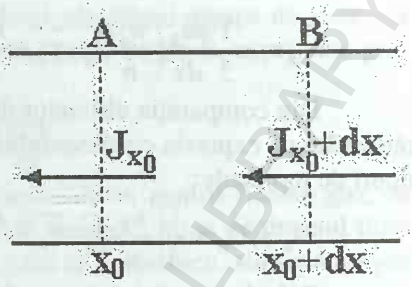


Fig. VIII.7

Aceeaşi cantitate de căldură, rămasă în regiunea dintre planele A şi B, se poate exprima şi prin ecuaţia $\delta Q/dt = m \cdot c_V \cdot (dT/dt)$, în care m este masa de gaz cuprinsă în domeniul considerat, iar dt-timpul cât durează procesul. Pentru un domeniu elementar cu aria secţiunii S şi lungimea dx, conţinând gaz cu densitatea ρ, vom scrie $dm = \rho \cdot S \cdot dx$. Prin urmare, vom avea:

$$\rho \cdot S \cdot dx \cdot c_V \cdot \frac{dT}{dt} = -\frac{\partial J}{\partial x} \cdot dx \cdot S ,$$

sau

$$\frac{\partial J}{\partial x} = -\rho \cdot c_V \cdot \frac{dT}{dt} .$$

Introducând mai sus expresia lui J din legea lui Fourier (8.13), obţinem:

$$-\kappa \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right) = -\rho \cdot c_V \cdot \frac{dT}{dt} ,$$

sau

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\kappa}{\rho \cdot c_V} \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} , \qquad \text{(VIII.17)}$$

ceea ce reprezintă *ecuaţia de propagare a căldurii*, de aceeaşi formă cu ecuaţia difuziei.

Constanta $\kappa/\rho \cdot c_V$ se numeşte *difuzivitate termică* (cuprinde conductivitatea κ, densitatea şi căldura specifică la volum constant c_V) şi joacă rolul coeficientului de difuzie din legea lui Fick. În practică, este mai important să cunoaştem legile procesului tranzitoriu de propagare a căldurii, proces descris de soluţiile ecuaţiei (VIII.17) în mod analog cu soluţiile ecuaţiei difuziei.

(e) Măsurarea drumului liber mediu

Relaţia (8.3) între drumul liber mediu şi dimensiunile moleculelor arată importanţa măsurării acestuia pentru determinarea valorii secţiunii efective, care nu poate fi măsurată direct. De obicei se măsoară coeficienţii de transport, a căror dependenţă de $\bar{\lambda}$ este cunoscută, dar există şi metode directe de măsurare a drumului liber, utilizând fasciculele moleculare.

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Schema de principiu a unei instalații pentru măsurarea drumului liber mediu este redată în figura VIII.8. Din cuptorul C iese un fascicul îngust de atomi de argint, dirijat pe verticală. În drumul lui, fasciculul străbate patru discuri așezate la distanțe egale unul de altul (Δx=1cm) și prevăzute cu un orificiu circular central. Pe fiecare disc (1, 2, 3, 4) este așezat câte un sfert de disc (unghiul la centru de 90°) din sticlă, obturând astfel 1/4 din orificiul central și așezate astfel încât toate împreună să obtureze orificiul central prin cele 4 discuri. Deci atomii de argint vor întâlni vârfurile centrale ale celor 4 sectoare, pe care vor "condensa". În urma ciocnirilor cu moleculele de gaz existent în vas la o anumită presiune, atomii de argint vor fi împrăștiați și pe sectorul de pe discul 4 vor ajunge mai puțini atomi decât pe cel de pe discul 1. Măsurând densitatea relativă a depozitului de argint pe cele patru cadrane, vom evalua numărul relativ de atomi de argint care au ajuns la cadrane. Densitățile d_1, d_2, d_3, d_4 sunt între ele în același raport ca și numerele de atomi n_1, n_2, n_3, n_4. Densitatea d_1 de pe primul cadran, așezat la distanța x_1 față de cuptor, se poate exprima în funcție de drumul liber mediu cu ajutorul relației (8.5):

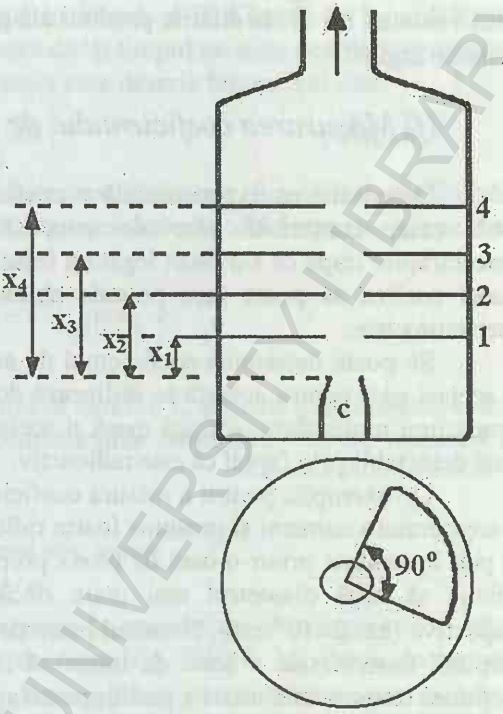


Fig. VIII.8

$$d_1 = d_0 \cdot e^{-x_1/\bar{\lambda}},$$

d_0 fiind densitatea depozitului, aceeași pe toate cele patru cadrane când vidul este atât de înaintat, încât nici un atom nu suferă ciocniri până ce ajunge pe cadranul 4. În același mod se exprimă și densitatea depozitului de pe cadranul 2:

$$d_2 = d_0 \cdot e^{-x_2/\bar{\lambda}}.$$

Din raportul celor două relații rezultă:

$$\bar{\lambda} = \frac{x_2 - x_1}{\ln d_2 - \ln d_1},$$

BCU "LUCIAN BLAGA" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

adică valoarea lui $\overline{\lambda}$ la diferite presiuni ale gazului prin care a trecut fasciculul de atomi de argint.

(f) Măsurarea coeficientului de difuzie

Determinarea experimentală a coeficientului de difuzie se face utilizând două vase, conținând gaze de concentrații inițiale diferite și măsurând concentrațiile după ce s-a făcut legătura între ele. Dacă este vorba de gaze diferite, atunci analiza se poate face pe cale chimică, prin spectroscopie de masă sau interferometrie.

Se poate determina coeficientul de autodifuzie, când moleculele difuzează în același gaz; pentru aceasta se utilizează doi izotopi cu aceeași formă și aceleași dimensiuni moleculare, aceeași masă și același potențial de interacțiune, însă unul fiind detectabil prin faptul că este radioactiv.

De exemplu, pentru a măsura coeficientul de difuzie al argonului în argon, la temperatura camerei și presiune foarte ridicată, două incinte identice (V=36 cm^3) se pun în contact printr-o bară de bronz poros (l=3,8 cm). Porii din bara de bronz trebuie să aibă diametrul mai mare decât drumul liber mediu la presiunea respectivă (ex. 2×10^{-4} cm). Numărul mare de pori face ca aproape un sfert din aria secțiunii transversale a barei de bronz să fie liberă pentru trecerea gazului (ex. secțiunea transversală totală a porilor poate ajunge la S=0,36 cm^2).

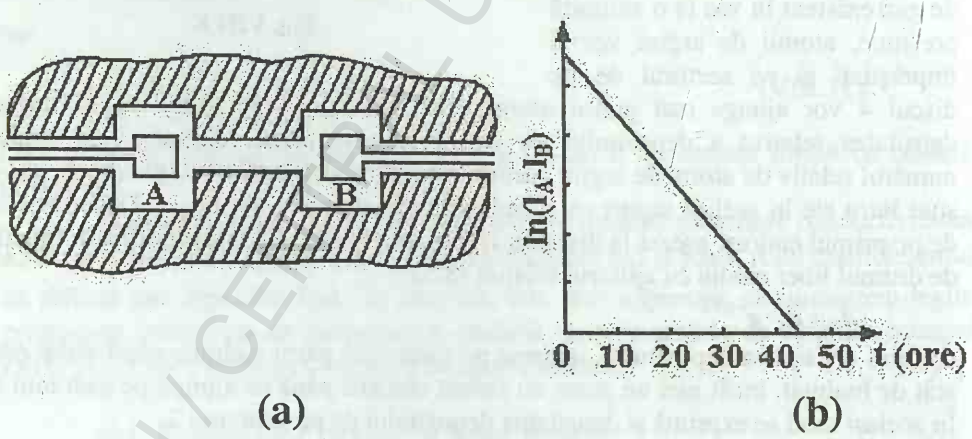


Fig. VIII.9

Incinta A (fig. VIII.9, a) se umple cu argon ordinar (^{40}A), iar B cu argon la aceeași presiune, însă conținând o mică concentrație din izotopul radioactiv al argonului, ^{37}A. Prezența izotopului ^{37}A este detectată cu ajutorul camerelor de

ionizare care constituie chiar cele două incinte A şi B. Timpul de înjumătăţire al izotopului utilizat trebuie să fie mai mare decât timpul necesar pentru experiment.

Utilizând relaţia (VIII.10), ecuaţia care descrie fenomenul este:

$$-V\frac{dn_A}{dt}=+V\frac{dn_B}{dt}=S\cdot D\frac{n_A-n_B}{l}, \qquad \text{(VIII.18)}$$

luându-se în considerare geometria dispozitivului descris (fig. VIII.9, a). Utilizând rezultatul integrării relaţiei (VIII.18), putem calcula diferenţa n_A-n_B pe baza relaţiilor (VIII.11) şi (VIII.12), obţinând:

$$n_A-n_B=\frac{n_0}{2}\left(1+e^{-t/\tau}\right)-\frac{n_0}{2}\left(1-e^{-t/\tau}\right)=n_0\cdot e^{-t/\tau},$$

în care avem $\tau=(V\cdot l/2D\cdot S)$.

Camerele de ionizare înregistrează curenţii i_A şi i_B cu intensităţi de ordinul 10^{-14} A, care sunt proporţionale cu concentraţiile izotopului ^{37}A, n_A, respectiv n_B. Deci se poate scrie:

$$(i_A-i_B)\cdot const=n_0\cdot e^{-t/\tau}.$$

Prin logaritmarea relaţiei de mai sus, avem:

$$\ln(i_A-i_B)+\ln const=\ln n_0-t/\tau.$$

Reprezentând grafic ultima ecuaţie în coordonate semilogaritmice, găsim că $\ln(i_A\text{-}i_B)$ variază liniar în funcţie de timp (fig. VIII.9, b). Panta dreptei este negativă şi are valoarea $(2S\cdot D/V\cdot l)$. Determinând panta dreptei, putem calcula coeficientul de difuzie D, care este de fapt coeficientul de difuzie al argonului radioactiv ^{37}A în argonul obişnuit ^{40}A.

(g) Măsurarea coeficientului de conductibilitate termică al gazelor

Utilizând legea lui Fourier şi alegând o geometrie convenabilă a dispozitivului experimental, putem măsura relativ uşor coeficientul de conductibilitate termică a gazelor.

Gazul de studiat este introdus între doi cilindri metalici concentrici cu razele r_1, r_2 şi înălţimea comună h (fig. VIII.10). Cilindrul interior este de fapt un fir încălzit de un curent electric. Diferenţa de temperatură T_2-T_1 se măsoară direct cu un termocuplu. După un timp scurs de la închiderea circuitului prin firul central, diferenţa de temperatură rămâne constantă, indicând un regim staţionar. Puterea W consumată pentru încălzirea firului fiind constantă, diferenţa de temperatură este funcţie numai de conductivitatea gazului şi de dimensiunile dispozitivului experimental.

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În regim staționar, cantitatea de căldură Q care pleacă de la firul central, străbătând aria laterală S în unitatea de timp, este egală cu puterea consumată pentru încălzire:

$$Q = W.$$

Legea lui Fourier se scrie în forma:

$$W = -\kappa \frac{\partial T}{\partial r} \cdot S = -\kappa \frac{\partial T}{\partial r} \cdot 2\pi r h.$$

Pentru a calcula diferența de temperatură, vom scrie această ecuație diferențială sub forma:

$$dT = -\frac{W}{2\pi h \kappa} \cdot \frac{dr}{r}.$$

Notând temperatura cilindrului de rază r_1 cu T_1 şi a celui de rază r_2 cu T_2, prin integrare obținem:

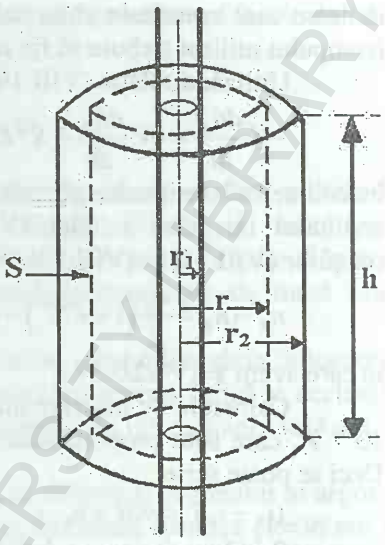


Fig. VIII.10

$$\int_{T_1}^{T_2} dT = -\frac{W}{2\pi h \kappa} \cdot \int_{r_1}^{r_2} \frac{dr}{r},$$

respectiv:

$$T_2 - T_1 = -\frac{W}{2\pi h \kappa} \cdot \ln \frac{r_2}{r_1}. \qquad \text{(VIII.19)}$$

Deci măsurând puterea consumată pentru încălzire şi diferența de temperatură, se poate calcula valoarea coeficientului de conductibilitate termică a gazului, dacă se cunosc dimensiunile instalației.

(h) Măsurarea coeficientului de vâscozitate la gaze

Metoda clasică (Maxwell) utilizează discuri din sticlă suspendate în poziție orizontală cu un fir cu torsiune (fig. VIII.11). Acestea sunt făcute să oscileze între alte discuri fixe. Neglijând pierderile de energie în firul de suspensie, sistemul mobil ar oscila un timp foarte lung dacă ar fi plasat în vid. Deci amortizarea oscilațiilor se produce numai din cauza vâscozității gazului.

Legea de mişcare a echipajului mobil se stabileşte în modul următor. Oscilațiile fiind lente, se poate considera curgerea laminară şi se aplică legea lui Newton. Considerăm pe o față a unui disc un inel circular elementar cuprins între razele r şi r+dr, aria lui fiind

$$dS = 2\pi r dr.$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dacă viteza unghiulară a discului mobil este ω, viteza liniară este $r\cdot\omega$ şi gradientul de viteză este $du/dz=\omega\cdot r/l$, unde l este distanţa între discul mobil şi discul fix vecin. Cu aceste înlocuiri, legea lui Newton devine:

$$dF=-\eta\frac{\omega\cdot r}{l}\cdot 2\pi r dr.$$

Momentul forţei elementare este:

$$dM=dF\cdot r=-\eta\frac{2\pi\omega}{l}r^3dr.$$

Momentul total acţionând asupra unei singure feţe a unui disc este:

$$M_F=-\frac{2\pi\eta\omega}{l}\int_0^R r^3dr=-\frac{\pi\eta\omega}{2l}R^4,$$

unde am notat cu R raza discului.

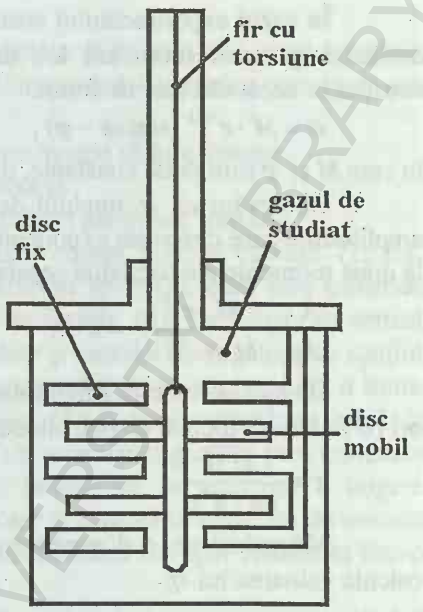


Fig. VIII.11

Scriind expresia principiului al doilea al dinamicii pentru sistemul mobil în oscilaţie liberă, obţinem ecuaţia de mişcare a sistemului format din n discuri (fiecare cu două feţe):

$$-2n\frac{\pi\eta}{2l}\cdot R^4\cdot\frac{d\alpha}{dt}-C\cdot\alpha=I\frac{d^2\alpha}{dt^2}.$$

Primul termen din ecuaţia de mai sus reprezintă momentul forţelor de frecare, în care am înlocuit pe ω cu $d\alpha/dt$, iar al doilea termen reprezintă momentul cuplului de torsiune al firului de suspensie, C fiind constanta de torsiune a firului. Ambii termeni sunt cu semn negativ, întrucât momentele respective se opun mişcării. Termenul din dreapta reprezintă produsul dintre momentul de inerţie I al întregului sistem mobil şi acceleraţia lui unghiulară. Ordonând altfel termenii ecuaţiei de mai sus, obţinem ecuaţia diferenţială a mişcării oscilatorii amortizate în forma:

$$I\frac{d^2\alpha}{dt^2}+\frac{n\pi R^4\eta}{l}\cdot\frac{d\alpha}{dt}+C\cdot\alpha=0.$$

Împărţind cu I şi notând $n\pi R^4\eta/l\cdot I=2\delta$ şi $C/I=\omega_0^2$, ecuaţia de mai sus capătă forma:

$$\frac{d^2\alpha}{dt^2}+2\delta\frac{d\alpha}{dt}+\omega_0^2\alpha=0. \qquad \text{(VIII.20)}$$

BCU "MIHAIL KOGĂLNICEANU" IAŞI LIBRARY

În cazul experimentului nostru, ne interesează numai situația când sistemul oscilează și acest lucru are loc dacă este satisfăcută condiția $\delta^2<\omega_0^2$. Soluția ecuației în acest caz este de forma:

$$\alpha = M \cdot e^{-\delta \cdot t} \cdot \sin(\omega t - \varphi), \qquad \text{(VIII.21)}$$

în care M și φ sunt două constante, determinate de condițiile inițiale ale mișcării.

Observăm că α, unghiul de rotație a sistemului, variază sinusoidal cu o amplitudine care descreşte exponențial în timp. Dacă facem raportul amplitudinilor la două momente ale oscilației separate printr-o perioadă T, obținem:

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{M \cdot e^{-\delta \cdot t}}{M \cdot e^{-\delta \cdot (t+T)}} = e^{\delta \cdot T}.$$

De aici se vede că timpul necesar ca amplitudinea oscilațiilor să scadă de e ori ($\delta T=1$) este tocmai $\tau=1/\delta$. Înlocuind valoarea lui δ, rezultă:

$$\tau = \frac{2I \cdot l}{n\pi \cdot R^4 \eta}. \qquad \text{(VIII.22)}$$

Măsurând pe τ și cunoscând datele constructive ale aparatului, se poate calcula valoarea lui η.

(i) Obținerea presiunilor joase. Pompe de vid

Valorile coeficienților de transport în gaze au valori constante numai într-un anumit interval de presiuni. Dacă un gaz este comprimat la presiuni de câteva zeci sau sute de atmosfere, coeficientul de vâscozitate η și cel de conductibilitate termică κ încep să crească, iar la presiuni sub o sutime de atmosferă, valorile acestor coeficienți încep să scadă. Proprietățile gazelor comprimate se apropie de cele ale lichidelor. La presiuni reduse, gazele au comportare diferită față de cea cunoscută la presiuni medii, ceea ce determină unele modificări și în fenomenele de transport. Reducerea presiunii gazelor se face cu ajutorul pompelor de vid. Când într-un recipient se realizează o stare de rarefiere a gazului, se spune că se realizează o stare de vid sau vacuum. Termenul nu este adecvat, deoarece chiar la presiuni reduse, de ordinul 10^{-14} torr, într-un centimetru cub se mai află

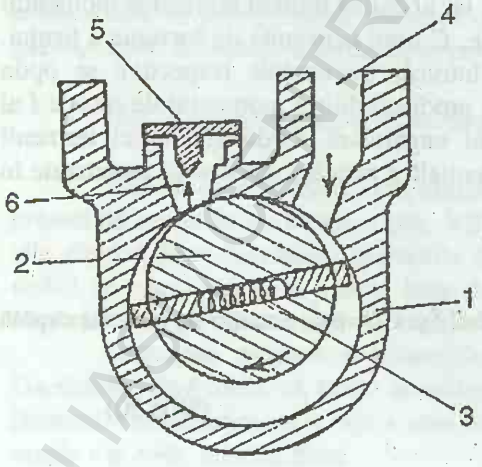


Fig. VIII.12

încă 300-400 molecule.

Pompele cele mai răspândite, în laboratoare şi în industrie, sunt pompele rotative cu ulei şi pompele de difuzie cu ulei. Caracteristicile tehnice principale ale unei pompe de vid sunt:

- presiunea iniţială sau vidul preliminar de la care începe să funcţioneze,
- presiunea limită sau vidul pe care îl poate realiza şi
- viteza de pompare, măsurată în metri cubi pe oră (la presiunea iniţială).

În principiu, o *pompă rotativă cu ulei* constă dintr-o carcasă (1, fig. VIII.12), în interiorul căreia se roteşte excentric un rotor (2), care este traversat diametral de două palete presate pe carcasă de un arc (3). La rotire, în sensul indicat pe figură, spaţiul delimitat de rotor, palete şi carcasă (în legătură cu spaţiul ce urmează a fi vidat) se măreşte, gazul fiind expansibil îl ocupă, iar după o rotire cu 180 ° este separat de conducta de admisie (4) şi apoi comprimat până la presiunea care permite deschiderea supapei (5) şi evacuarea gazului prin conducta de evacuare (6). Pentru o bună funcţionare, trebuie să se realizeze o ungere abundentă, asigurând astfel etanşeitatea între rotor şi carcasă în regiunea de contact şi între palete şi carcasă. Ungerea se asigură scufundând întregul ansamblu într-o baie de ulei.

Pompele rotative cu ulei funcţionează începând de la presiunea atmosferică şi realizează presiuni limită de 10^{-3}-10^{-4} torr. Această performanţă se realizează, de obicei, prin conectarea a două pompe în serie, plasate în aceeaşi baie de ulei. Viteza de rotire a acestor pompe este de 200-600 rot/minut şi se pot realiza debite de 1-1000 m^3/oră la presiunea atmosferică, depinzând de dimensiunile pompei.

Pompele de difuzie cu vapori de ulei se bazează pe fenomenul de antrenare prin difuzie a moleculelor de gaz, din recipientul de vidat, într-un curent de vapori de ulei, spre deschiderea de evacuare a pompei. Vaporii condensează pe peretele rece al pompei, iar gazul antrenat este evacuat de pompa rotativă racordată în serie cu pompa de difuzie. Deci pompele de difuzie au nevoie de un vid preliminar de aproximativ 10^{-2} torr pentru a intra în funcţiune. Presiunea limită realizabilă este determinată de presiunea vaporilor şi de gazele care se degajă în interiorul instalaţiei de vidat, în timpul funcţionării pompei. Obişnuit se ating presiuni de ordinul 10^{-6} torr. Viteza de pompare, la 10^{-7} torr, poate varia, după dimensiunile pompei, de la câţiva metri cubi pe oră până la 50 sau chiar 100 m^3/h.

Neajunsul pompelor de difuzie cu vapori de ulei constă în faptul că, pe măsură ce funcţionează, uleiul se îmbogăţeşte în fracţiuni uşor volatile şi aceasta duce la o înrăutăţire a vidului limită. Evitarea acestui fenomen se realizează prin construirea pompelor de difuzie cu fracţionare în faza lichidă sau în faza gazoasă. Schema unei pompe cu vapori de ulei cu fracţionare în faza lichidă este prezentată în figura VIII.13. Vaporii de ulei care ies prin deschiderile (1) şi (2) antrenează moleculele de gaz din incinta de vidat şi apoi, ajungând la peretele rece al pompei, condensează scurgându-se în evaporatorul de la bază (3). Gazul este evacuat de

pompa de vid preliminar. Uleiul ajuns în evaporator pătrunde sub clopotul (4) şi se mişcă spre centru ajungând sub tubul (5). În acest timp, uleiul este încălzit şi fracţiunile cele mai volatile se evaporă sub clopotul (4), ieşind prin deschiderea (1), iar cele mai greu volatile se evaporă sub tubul (5), ieşind prin deschiderea (2). Astfel, în apropierea incintei de vidat (deschiderea 2) ajung numai fracţiunile greu volatile, ceea ce permite atingerea unor presiuni limită mai joase.

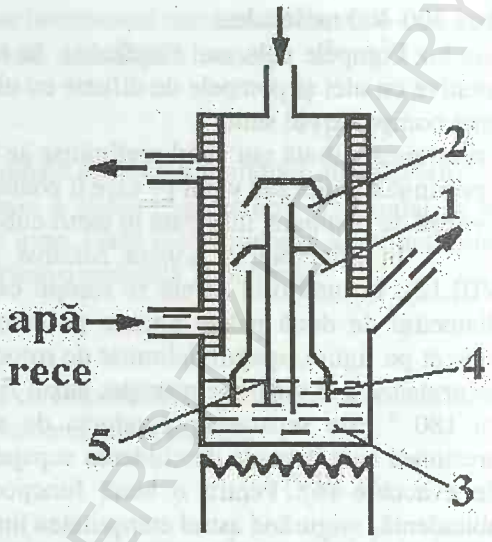


Fig. VIII.13

Obţinerea unor presiuni limită mai coborâte, de ordinul 10^{-9} torr, se realizează cu ajutorul absorbanţilor. Avantajul metodei constă şi în faptul că poate fi utilizată în incinte închise definitiv (tuburi electronice, tuburi cinescop, tuburi de radiaţii X). Absorbantul (cărbune activ sau metal) reţine prin absorbţie sau reacţie chimică urmele de gaz care se mai află în incintă, reducând presiunea de la 10^{-6} torr la 10^{-8} sau 10^{-9} torr. În instalaţii experimentale nu prea voluminoase, presiunea poate fi redusă şi mai mult prin răcire cu azot lichid (77 K) sau heliu lichid (4,2 K), ceea ce face ca urmele de gaz să condenseze pe peretele rece al vasului. Astfel se obţine vidul ultraînalt de ordinul 10^{-14} torr.

(j) Măsurarea presiunilor joase. Manometre

Pentru a măsura, în valoare absolută, presiunea în interiorul unui fluid, ar trebui să măsurăm forţa care acţionează asupra unităţii de arie a suprafeţei. Pentru aceasta s-au construit diverse aparate numite manometre. *Manometrul cu mercur* indică direct presiunea prin diferenţa de nivel a mercurului în cele două ramuri ale unui tub în formă de U (fig. VIII.14). În spaţiul de deasupra mercurului din ramura închisă nu există gaz, ci numai vapori de mercur, a căror presiune la temperatura T=293 K este de 0,0013 torr, deci neglijabilă în raport cu presiunea cea mai mică (1 torr), cât se poate măsura cu aceste manometre.

Presiuni mai mari de 0,1 torr se pot măsura şi cu *manometrele mecanice*, bazate pe deformarea unui tub elastic elicoidal, de secţiune ovală, în care pătrunde fluidul a cărui presiune dorim să o măsurăm. Gradul de deformare a tubului este măsurat pe cale mecanică sau optică. Presiunea indicată de aceste manometre este

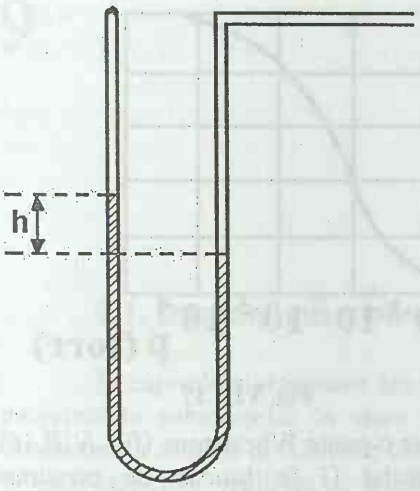


Fig. VIII.14

raportată la presiunea atmosferică, care se exercită pe partea exterioară a tubului curbat.

Pentru măsurarea presiunilor cuprinse între 10^{-6} torr şi 10^{-1} torr se utilizează manometrul de compresie (Mac-Leod), bazat pe legea Boyle Mariotte. Un gaz cu volum cunoscut, aflat la o presiune necunoscută, se comprimă până la o presiune măsurabilă cu manometrul cu mercur. Manometrul (fig. VIII.15) este racordat prin tubul A la incinta în care se realizează presiunea redusă ce urmează să fie măsurată. Poziția rezervorului R trebuie să fie destul de joasă, pentru ca nivelul mercurului să fie sub indicele K, încât în balonul B gazul să fie la presiunea de măsurat. Prin ridicarea rezervorului R, mercurul separă în balonul B un volum de gaz V, bine cunoscut, la presiunea necunoscută p_x. Prin ridicarea în continuare a rezervorului R, volumul gazului închis se reduce la v, cunoscut prin gradațiile de pe tub, şi presiunea creşte până la o valoare ce poate fi apreciată prin diferența de nivel h. Legea lui Boyle Mariotte ne permite să scriem $p_x \cdot V=(h+p_x)\cdot v$. Dar cum avem $p_x << h$, rezultă egalitatea $p_x \cdot V=h\cdot v$, ceea ce ne permite să calculăm imediat presiunea p_x, dacă se cunoaşte raportul v/V şi citim pe h. Manometrul de compresie indică valoarea absolută a presiunii, dar nu măsoară presiunea vaporilor saturanți care pot condensa prin comprimare. Pe lângă acest neajuns, se adaugă şi faptul că este fragil şi incomod, rămânând un manometru de laborator, pentru etalonări.

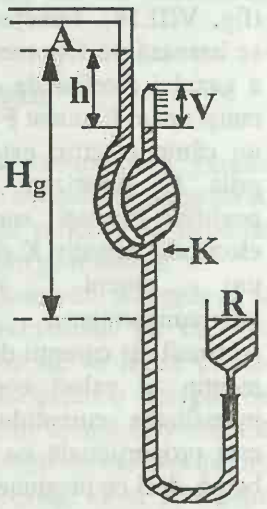


Fig. VIII.15

Manometrul termic este mult mai practic, permite înregistrarea continuă a presiunii, dar trebuie etalonat în raport cu un manometru de compresie. În principiu, funcționarea manometrului termic se bazează pe faptul că la presiuni reduse, când este îndeplinită inegalitatea $\overline{\lambda} >> d$, conductivitatea termică a gazului depinde de presiune. Deci un filament de platină sau wolfram, încălzit cu un curent electric constant la temperatura de 100-150 °C, se va încălzi la o temperatură mai mare când presiunea gazului din jurul lui este mai redusă şi pierderile de căldură spre pereți sunt mai mici. Creşterea temperaturii se traduce printr-o creştere a

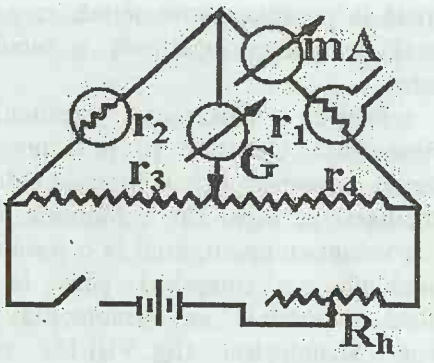


Fig. VIII.16

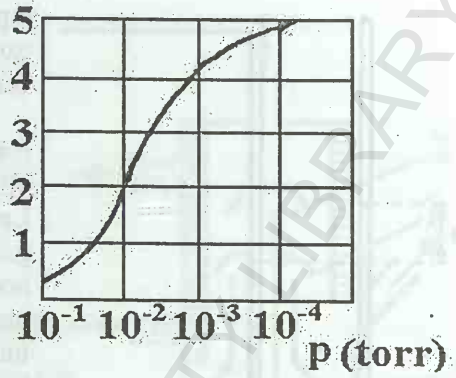


Fig. VIII.17

rezistenței filamentului, pe care o măsurăm într-o punte Wheatstone (fig. VIII.16). Reprezentând grafic indicațiile galvanometrului G în funcție de presiunea corespunzătoare, măsurată cu un manometru de compresie, se obține o curbă ca aceea din figura VIII.17. Cu acest tip de manometru se pot măsura presiuni între 0,1 și 10^{-4} torr.

Pe același fenomen de variație a conductivității gazului cu presiunea se bazează și funcționarea manometrelor termoelectrice, numai că variația temperaturii filamentului încălzit cu un curent constant este înregistrată de variația tensiunii electromotoare a unui termocuplu.

Presiuni mai reduse, până la 10^{-6} torr (și chiar mai coborâte), se măsoară cu ajutorul manometrelor de ionizare (fig. VIII.18). Funcționarea acestora se bazează pe fenomenul de ionizare a gazului rarefiat de către electronii emiși de un filament F și accelerați de un câmp electric exterior, creat de grila G polarizată pozitiv. Ionii pozitivi formați sunt captați de electrodul negativ K și înregistrați ca un curent indicat de microampermetrul μA. Dacă tensiunile și curenții de alimentare se mențin la valori constante, atunci intensitatea curentului de ionizare este proporțională cu numărul de molecule din unitatea de volum existente în balon, deci cu presiunea gazului.

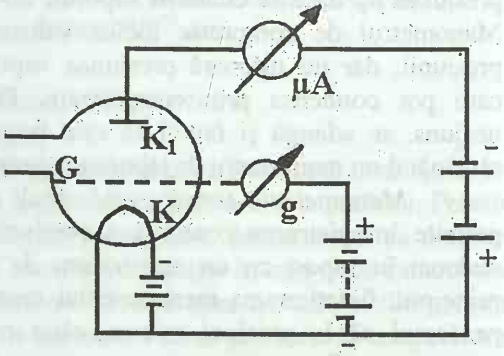


Fig. VIII.18

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

9

Gaze reale

9.1. Interacțiuni moleculare

În capitolele anterioare am utilizat modelul gazului ideal pentru a explica proprietățile substanțelor în stare gazoasă. Un asemenea model, simplificat la maximum, a condus la rezultate concordante cu experimentele numai în condițiile în care aspectele neglijate nu aveau o importanță preponderentă. O precizie mai bună în evaluările teoretice privind comportarea gazelor reale, fără restricții în ce privește presiunea și temperatura, se poate obține luând în considerare volumul propriu al moleculelor și forțele de interacțiune ce se manifestă în intervalele de timp dintre ciocniri. În consecință, ecuația de stare a gazelor reale va fi diferită de aceea a gazului ideal prin niște coeficienți de corecție.

Existența forțelor de interacțiune moleculară este evidentă în cazul lichidelor, dar mai ales în cazul solidelor, acestea opunând o rezistență apreciabilă atât la întindere, cât și la comprimare. În cazul gazelor, se pot evidenția interacțiunile moleculare prin analiza atentă a izotermelor, într-un interval de presiuni mai larg (sute de atmosfere).

9.1.1. Compresibilitatea izotermă a gazelor reale

Legile gazului ideal descriu cu suficientă precizie comportarea gazelor reale, dacă acestea se află la presiuni reduse (până la câteva atmosfere). În general, comportarea gazelor reale se abate de la aceste legi, fapt reflectat în aspectul izotermelor și în fenomenul de lichefiere, care nu există pentru gazul ideal.

În coordonate Clapeyron (p=f(V)) este mai greu să observăm abaterile de la legea Boyle-Mariotte, adică abaterea de la hiperbola echilateră, pe când în coordonatele introduse de E. Amagat (pV=f(p)), devierile de la legea Boyle-Mariotte se traduc prin abateri de la reprezentarea grafică printr-o dreaptă. Se observă că (fig. 9.1) izotermele pentru un gaz real prezintă un minim la o anumită presiune, care diferă de la o temperatură la alta. Acest minim se observă pentru toate gazele reale, dacă temperatura este suficient de coborâtă, fiind mai puțin accentuat la temperaturi mai înalte. Calitativ, variația produsului pV cu presiunea

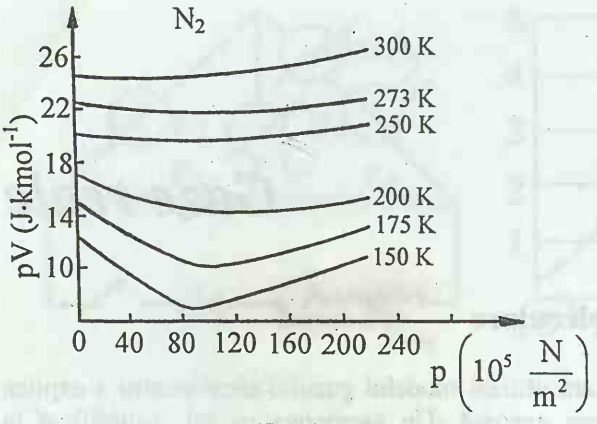


Fig. 9.1

se explică în modul următor. Scăderea inițială se datorează existenței forțelor de atracție între molecule, care determină o presiune internă suplimentară. La o creștere a presiunii externe corespunde o scădere a volumului mai mare decât aceea cerută de legea Boyle-Mariotte. Începând cu o anumită presiune, gazul real devine mai puțin compresibil; creșterea presiunii nu este însoțită de o scădere corespunzătoare a volumului, astfel încât produsul pV să rămână constant, deci se fac simțite forțele de respingere moleculară. Cu alte cuvinte, la presiuni (densități) mici sunt preponderente forțele de atracție între molecule, iar la presiuni (densități) mari sunt preponderente forțele de respingere intermoleculare. Minimul de pe izotermele Amagat corespunde densității pentru care cele două acțiuni își fac echilibrul. Presiunea corespunzătoare minimului depinde de temperatură.

Cantitativ, cele două regiuni ale izotermelor Amagat pot fi caracterizate prin valoarea coeficientului de compresibilitate, care este mai mare decât pentru gazul ideal, în regiunea cu pantă negativă, și mai mic, în regiunea cu pantă pozitivă. Într-adevăr, prin derivarea funcției pV în raport cu p, la temperatură constantă obținem:

$$\left(\frac{\partial(pV)}{\partial p}\right)_T = V + p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = pV\left[\frac{1}{p} + \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right]. \qquad (9.1)$$

Observăm că pentru gazul ideal, coeficientul de compresibilitate, definit prin relația $\kappa_T = -(1/V)(\partial V/\partial p)_T$, are expresia $\kappa_T = 1/p$ și ca urmare putem scrie:

$$\left(\frac{\partial(pV)}{\partial p}\right)_T = pV(\kappa_T^i - \kappa_T). \qquad (9.2)$$

Minimul izotermei este indicat de anularea derivatei, când avem $\kappa_T^i - \kappa_T = 0$, deci coeficientul de compresibilitate izotermă al gazului real este egal cu acela al gazului ideal. La presiuni mai mici, panta curbei este negativă, $\partial(pV)/\partial p < 0$, și ca urmare, trebuie să avem $\kappa_T > \kappa_T^i$, ceea ce ne confirmă că gazul real are un coeficient de compresibilitate mai mare decât gazul ideal, la aceeași temperatură. La presiuni mai mari, panta este pozitivă, $\partial(pV)/\partial p > 0$ și ca urmare trebuie să

admitem inegalitatea $\kappa_T < \kappa_T^i$, deci compresibilitatea gazului real este mai mică decât a gazului ideal. Minimele pe izotermele pV=f(p) sunt caracteristice pentru toate gazele, diferența de la un gaz la altul constând numai în intervalul de temperaturi la care apar aceste minime. De exemplu, în cazul hidrogenului se pot observa numai la temperaturi mai joase decât -160 °C.

9.1.2. Natura forțelor de interacțiune moleculară

Studierea forțelor intermoleculare a înregistrat succese însemnate abia după ce s-a stabilit că moleculele sunt constituite din particule încărcate electric: nuclee atomice şi electroni. Forțele de interacțiune moleculară sunt rezultatul interacțiunii sistemelor de sarcini electrice, deci sunt de natură electromagnetică. La distanțe intermoleculare mari în comparație cu dimensiunile moleculelor, forțele de interacțiune sunt atractive. Dacă acestea scad sub o anumită valoare, forțele intermoleculare devin forțe repulsive. Aceasta se întâmplă când învelişurile electronice exterioare ale moleculelor încep să se întrepătrundă.

Forțele de atracție între molecule neutre sunt numite *forțe Van der Waals*. Ele apar atât între molecule care au dipoli (cvadripoli) electrici permanenți, dând naştere la efectul de orientare, cât şi între molecule cu dipoli sau multipoli induşi.

(a) *Forțele de orientare* apar între moleculele care au un moment electric permanent (momentul electric $\vec{p}$ este definit ca $\vec{p} = \vec{l} \cdot q$, în care l este distanța dintre "centrul" sarcinilor electrice pozitive ($+q$) şi al celor negative ($-q$) din aceeaşi moleculă). Aceste forțe tind să orienteze moleculele cu momentele lor electrice paralele, însă agitația termică se opune acestei orientări, cu atât mai mult cu cât temperatura T este mai ridicată. Energia potențială de interacțiune a două molecule identice, având un moment electric (dipolar) $\vec{p}$, este dată de relația:

$$E_{or} = -\frac{2|\vec{p}|^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2 \cdot 3kT} \cdot \frac{1}{r^6}, \qquad (9.3)$$

în care ε_0 este permitivitatea vidului, iar k este constanta lui Boltzmann. Relația este corectă la temperaturi mari şi presiuni reduse, când distanța între dipoli este mult mai mare decât lungimea lor.

(b) *Forțele de inducție* apar între molecule cu un grad înalt de polarizabilitate. Între aceste molecule, care nu au un dipol electric permanent, nu apar forțe de orientare, dar când o moleculă intră în câmpul altei molecule vecine, ea se polarizează, căpătând un moment electric dipolar indus. Cu cât molecula se polarizează mai uşor, cu atât momentul electric dipolar este mai mare. Energia potențială de interacțiune este proporțională cu pătratul modulului momentului electric dipolar şi cu polarizabilitatea moleculei, α:

$$E_i = \frac{-2\alpha|\vec{p}|^2}{(4\pi\varepsilon_0)^2} \cdot \frac{1}{r^6}. \qquad (9.4)$$

Orientarea moleculelor neavând importanță, energia potențială de interacțiune de inducție nu depinde de temperatură.

(c) *Forțele de dispersie* se datorează interacțiunii unor momente electrice dipolare instantanee, care apar datorită mișcării eletronilor în moleculă. Prin existența forțelor de dispersie se explică și interacțiunile între atomii gazelor nobile (pot fi lichefiate), care sunt nepolare și greu polarizabile, păturile lor electronice fiind foarte rigide. În absența forțelor de orientare și a celor de inducție, numai forțele de dispersie sunt responsabile de interacțiunile între aceste molecule. La un moment dat, electronii dintr-o moleculă ajung într-o configurație în care molecula posedă un dipol electric instantaneu. Acesta induce un dipol electric în molecula vecină. Din interacțiunea celor doi dipoli apare forța de atracție între cele două molecule. Forța de dispersie este tocmai forța medie de atracție între molecule, calculată pentru toate configurațiile electronice ale primei molecule considerate. Acest efect are caracter cuantic și se numește *efect de dispersie*, întrucât oscilațiile sarcinilor electrice din moleculă produc dispersia luminii (refracția diferită a radiațiilor cu diferite frecvențe).

Energia potențială de interacțiune datorită forțelor de dispersie este dată, în primă aproximație, de relația:

$$E_d = -\frac{3h\nu_0\alpha^2}{4(4\pi\varepsilon_0)^2} \cdot \frac{1}{r^6}, \qquad (9.5)$$

în care h este constanta lui Planck, ν_0 este frecvența oscilațiilor corespunzătoare energiei E_0 (adică la temperatura T=0, $E_0 = h\nu_0/2$), iar α este polarizabilitatea moleculei.

Tabelul 9.1. Valoarea produsului $E \cdot r^6 \times 10^{80}$ (J·m^6), caracterizând interacțiunile între două molecule de același fel

Tipul de molecule	$E_{or} \cdot r^6 \times 10^{80}$	$E_i \cdot r^6 \times 10^{80}$	$E_d \cdot r^6 \times 10^{80}$
CO	0,034	0,57	675
HCl	186,00	54	1050
HBr	62	40,5	1760
HI	3,5	16,8	3820
NH_3	840	100	930
H_2O	1900	100	470

În tabelul 9.1 sunt date contribuțiile diferitelor tipuri de interacțiuni la apariția forțelor de atracție, de tip Van der Waals. Se observă că forțele de dispersie

au o pondere însemnată pentru toate substanțele din tabel, dar mai ales pentru cele nepolare și pentru cele slab polare.

Energia potențială totală datorită forțelor de atracție (forțele Van der Waals) este dată de suma celor trei energii:

$$E_p^a = E_{or} + E_i + E_d = -\frac{B}{r^6} \qquad (9.6)$$

și variază invers proporțional cu puterea a șasea a distanței dintre cele două molecule ce interacționează.

Când moleculele se apropie una de alta la distanțe mai mici ($r \leq 10^{-8}$ cm), forțele de respingere devin mai mari decât cele de atracție. Existența forțelor de respingere este evidentă în cazul solidelor și lichidelor, care sunt puțin compresibile, dar se manifestă și în cazul gazelor dense. Explicarea apariției forțelor de respingere se poate da numai în mecanica cuantică, *forțele* intermoleculare *de repulsie* fiind în strânsă legătură cu *forțele* chimice *de schimb* care condiționează legătura covalentă. La distanțe intermoleculare mici, păturile electronice ale celor două molecule vecine se suprapun parțial și aceasta duce la apariția forțelor de respingere. Calculele efectuate în acest sens conduc la stabilirea unei dependențe exponențiale a energiei potențiale de respingere în funcție de distanța intermoleculară. Pentru a ușura calculele, uneori se preferă o expresie a energiei pontențiale de respingere de forma:

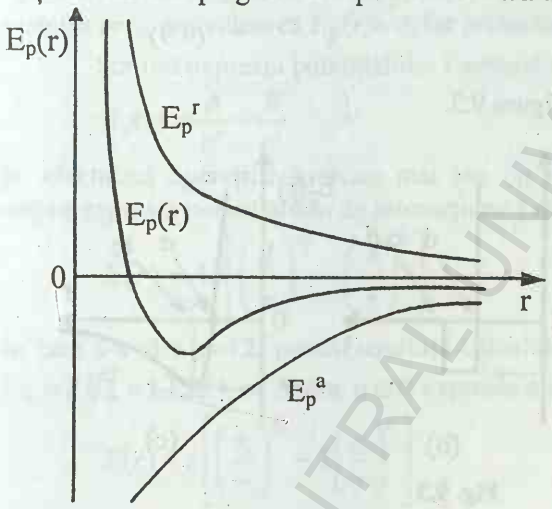


Fig. 9.2

$$E_p^r = \frac{A}{r^p}, \qquad (9.7)$$

în care A este o constantă, iar p este mai mare ca 9. Deci această energie potențială variază mult mai repede cu distanța.

Energia potențială totală de interacțiune moleculară este dată de suma

$$E_p(r) = E_p^r + E_p^a = \frac{A}{r^p} - \frac{B}{r^6}, \qquad (9.8)$$

primul termen reprezentând energia de respingere, iar al doilea energia de atracție. În figura 9.2. este prezentată dependența de distanță a acestor energii.

BCU POLITEHNICA CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

9.1.3. Potențiale empirice de interacțiune moleculară

Expresiile rezultate din calcul pentru energia potențială de interacțiune (rel. 9.3-9.5) conțin și mărimi moleculare, ca momentul electric sau polarizabilitatea, care sunt greu accesibile experimentului. Ca urmare, s-au propus, pentru a exprima dependența de distanță a energiei potențiale, diferite formule matematice empirice. Acestea trebuie să îndeplinească cel puțin două condiții: să conducă la rezultate cât mai corecte, verificabile experimental, și să nu ridice dificultăți matematice prea mari în utilizarea lor concretă.

În cazul modelului sferelor rigide, se presupune că cele două molecule considerate nu interacționează, iar distanța minimă la care se pot apropia centrele lor este egală cu diametrul molecular. În aceste condiții, energia de interacțiune binară variază cu distanța conform relațiilor

$$E_p(r) = \infty \quad \text{pentru } r < d$$
$$E_p(r) = 0 \quad \text{pentru } r > d \qquad (9.9)$$

reprezentarea grafică fiind dată în figura 9.3.

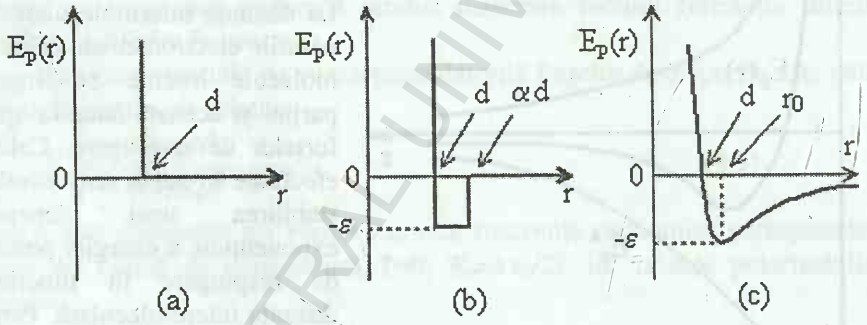


Fig. 9.3

Dacă presupunem că două molecule interacționează numai dacă centrele lor se află la o distanță cuprinsă între diametrul molecular d și αd, unde α este un coeficient ce urmează să fie determinat, atunci reprezentarea grafică a dependenței energiei de interacțiune de distanță are aspectul unei gropi dreptunghiulare, de unde și denumirea de potențial de interacțiune în formă de groapă dreptunghiulară. Această depedență poate fi exprimată în modul următor:

$$E_p(r) = \infty \quad \text{pentru } r < d$$
$$E_p(r) = -\varepsilon \quad \text{pentru } d < r < \alpha d\,. \qquad (9.10)$$
$$E_p(r) = 0 \quad \text{pentru } r > d$$

Evident, s-a presupus că în domeniul de interacțiune cuprins între sferele de rază d și αd, cele două molecule interacționează (se atrag) cu energia constantă

BCU IAȘI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ε. Având în vedere existența forțelor intermoleculare, atât de atracție, cât și de respingere, ca și faptul că expresia acestui potențial conține parametri ajustabili, modelul sferelor rigide poate duce uneori la rezultate acceptabile chiar pentru molecule complexe.

În realitate, două molecule interacționează cu energii diferite la diferite distanțe, așa cum se vede și în figura 9.3, c. Această curbă rezultă din concurența forțelor de atracție și a celor de respingere, în concordanță cu relația (9.8). O expresie de forma (9.8), pentru energia de interacțiune binară, este cunoscută ca *potențialul Lennard-Jones*, iar constantele A și B sunt exprimate ca funcții de diametrul molecular d (sau distanța de echilibru r_0) și de adâncimea gropii de potențial, ε. Trecerea de la constantele A și B la d și ε se face luând în considerare condițiile pe care trebuie să le îndeplinească funcția $E_p(r)$:

- pentru $r=d$, este egală cu zero, $E_p(r)=0$ (vezi fig. 9.3, c);
- pentru $r=r_0$, are valoarea $E_p(r)=-\varepsilon$, iar prima derivată se anulează.

Scriind expresia potențialului Lennard-Jones sub forma generală

$$E_p(r)=\frac{A}{r^p}-\frac{B}{r^q} \qquad (9.11)$$

și, efectuând operațiile indicate mai sus (și impunând condițiile respective), se obține expresia potențialului de interacțiune Lennard-Jones

$$E(r)=4\varepsilon\left[\left(\frac{d}{r}\right)^{12}-\left(\frac{d}{r}\right)^{6}\right], \qquad (9.12)$$

în care s-a ales $p=12$, pentru ușurința calculului. Introducând în locul lui d pe r_0 ($r_0=d\sqrt[6]{2}=1{,}12d$), se obține o altă expresie a aceluiași potențial:

$$E(r)=\varepsilon\left[\left(\frac{r_0}{r}\right)^{12}-2\left(\frac{r_0}{r}\right)^{6}\right]. \qquad (9.13)$$

Forma relativ simplă a acestui potențial (expresia energiei de interacțiune binară ca funcție de distanța între molecule) asigură o formă destul de simplă și pentru derivatele lui de ordin superior, facilitând multe calcule în diferite aplicații.

Problema concretă abordată ne impune alegerea relației (9.12) sau (9.13), diferența între d și r_0 fiind mică, ambele mărimi reprezentând cu o suficientă aproximație diametrul moleculelor ce interacționează. În cele ce urmează, vom considera că interacțiunile sunt binare, neglijând efectele produse de prezența celorlalte molecule.

BCU IAȘI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

9.2. Ecuații de stare ale gazelor reale

După cum știm, ecuația de stare a unui sistem fizic omogen este o relație între parametrii de stare p, V și T ai sistemului în echilibru, la care se poate adăuga și cantitatea de substanță a sistemului, exprimată în moli. Cunoaștem ecuația de stare a gazului ideal, care reprezintă o stare limită a oricărui gaz real. Ca urmare, ecuația de stare a gazelor reale va fi mai complexă, dar la limită, pentru un gaz rarefiat, se transformă în ecuația de stare a gazului ideal.

9.2.1. Ecuația Van der Waals

Din analiza curbelor de compresibilitate izotermă a gazelor reale, am văzut că abaterea de la legile gazului ideal poate fi explicată prin existența forțelor de respingere și a forțelor de atracție între molecule. Modul cel mai simplu de a lua în considerare forțele de respingere constă în a considera că moleculele nu sunt puncte materiale, ci au dimensiuni, iar volumul ocupat de gaz nu poate fi redus la o valoare mai mică decât volumul ocupat de moleculele gazului, când acestea sunt în contact unele cu altele (modelul sferelor rigide). Notând cu b volumul minim pe care îl poate ocupa un mol de gaz, rezultă că volumul în care se pot mișca moleculele nu mai este V_μ, ci $(V_\mu - b)$. Astfel am introdus o primă corecție în ecuația de stare a gazului ideal, care devine:

$$p = \frac{RT}{V_\mu - b}. \qquad (9.14)$$

În ecuația de mai sus, p reprezintă presiunea de echilibru pe care gazul o exercită asupra pereților vasului. Dar între moleculele gazului există forțe de atracție, ceea ce înseamnă că moleculele de lângă pereții vasului vor fi atrase de moleculele din interior, iar presiunea exercitată de gaz asupra pereților va fi mai mică cu Δp:

$$p = \frac{RT}{V_\mu - b} - \Delta p. \qquad (9.15)$$

Această scădere a presiunii este proporțională cu concentrația moleculelor din stratul de lângă perete, dar și cu aceea a moleculelor din interior, care este egală cu n pste tot. Deci putem scrie $\Delta p \approx n^2$, ca și $n = N_A/V_\mu$ și rezultă $\Delta p \approx 1/V_\mu^2$ sau $\Delta p = a/V_\mu^2$. Cu această a doua corecție, ecuația de stare a gazului ideal devine *ecuația de stare Van der Waals*, pentru un mol de gaz real:

$$\left(p + \frac{a}{V_\mu^2}\right)\left(V_\mu - b\right) = RT. \qquad (9.16)$$

Pentru ν moli de gaz real, ea are forma:

$$\left(p+\frac{\nu^2 a}{V^2}\right)(V-\nu b)=\nu RT\,. \qquad (9.17)$$

Corecția $\nu^2 a/V^2$ are semnificația unei presiuni, *presiunea internă*, iar corecția b este *covolumul* și reprezintă volumul minim până la care poate fi comprimat un mol de gaz real. Coeficienții a și b nu depind numai de natura gazului, ci și de presiunea și temperatura acestuia. De exemplu, pentru bioxid de carbon la 40 °C, valorile constantelor a și b scad cu 50 % când presiunea crește de la o atmosferă la 100 atmosfere.

Determinarea corecțiilor a și b se poate face experimental, prin măsurarea coeficientului β de variație a presiunii cu temperatura, care împreună cu coeficientul de dilatare α și coeficientul de compresibilitate κ determină starea gazului respectiv. Din ecuația Van der Waals (9.17), prin derivare, obținem:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=\frac{\nu R}{V-\nu b}, \qquad (9.18)$$

care ne permite să calculăm valoarea lui b:

$$b=\frac{V}{\nu}-\frac{R}{\beta p}. \qquad (9.19)$$

Coeficientul α se calculează din relația:

$$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=\frac{\nu RT}{V-\nu b}=p+\frac{\nu^2 a}{V^2},$$

care conduce la expresia:

$$a=\frac{V^2}{\nu^2}\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p\right]=\frac{V^2}{\nu^2}p(\beta T-1)\,. \qquad (9.20)$$

Prin urmare, trasând izocorele $p=p(T)$, putem evalua pe β și apoi corecțiile a și b.

9.2.2. Izotermele Van der Waals. Parametrii critici

Presupunând că se cunosc valorile constantelor a și b, putem reprezenta grafic ecuația Van der Waals în coordonatele p și V (T=constant), obținând astfel *izotermele Van der Waals*. Pentru aceasta observăm, mai întâi, că ecuația Van der Waals este o ecuație de gradul al treilea în V:

$$pV^3-(bp+RT)\nu V^2+\nu^2 aV-\nu^3 ab=0\,, \qquad (9.21)$$

deci la o presiune dată, gazul poate avea trei volume diferite. Izobara $p=p_1$ intersectează izoterma T_1 în punctele G, C, L (fig. 9.4). Între aceste puncte, izoterma prezintă un maxim în A și un minim în B. Pe izotermele experimentale (Andrews), aceste maxime și minime lipsesc, presiunea rămânând constantă între

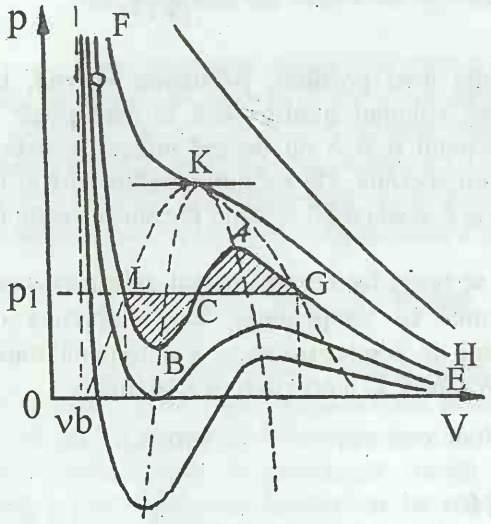


Fig. 9.4

punctele G, C şi L. Evident că porţiunea BCA de pe izotermele Van der Waals nu poate avea semnificaţie fizică întrucât, la temperatură constantă, nu pot creşte în acelaşi timp şi presiunea, şi volumul gazului. În schimb segmentele GA şi LB descriu starea *vaporilor suprasaturanţi* şi a *lichidului supraîncălzit*, stări metastabile despre care vom discuta într-un paragraf următor.

La temperaturi mari, aspectul izotermelor se schimbă. Dacă valoarea lui T este atât de mare, încât putem neglija termenul $\nu^2 a/V^2$ în raport cu $\nu RT/(V-\nu b)$, atunci ecuaţia Van der Waals devine:

$$p = \frac{\nu RT}{V - \nu b}, \qquad (9.22)$$

iar izotermele devin hiperbole echilatere având ca asimptote izobara $p=0$ şi izocora $V=\nu b$. Trecerea de la izotermele care prezintă maxime şi minime la izotermele cu variaţie monotonă, fără maxime şi minime, este marcată prin *izoterma critică* HKF, care prezintă un punct de inflexiune în K. Experimental se constată că la temperaturi mai mici decât temperatura critică, T_c, prin comprimare gazul condensează, formând picături de lichid, la o presiune care rămâne constantă (presiunea vaporilor saturanţi, reprezentată prin segmentul de dreaptă orizontal în fig. 9.4), până când toată substanţa trece în stare de lichid. Deasupra temperaturii critice, gazul poate fi comprimat până ce densitatea lui devine egală sau mai mare decât a stării lichide, dar nu se observă formarea picăturilor de lichid, nu apare condensarea.

Poziţiile maximelor şi minimelor de pe izotermele Van der Waals, precum şi poziţia punctului de inflexiune pot fi determinate prin anularea derivatelor funcţiei $p=p(V)$. Anularea simultană a derivatei de ordinul întâi şi a celei de ordinul al doilea ne permite să aflăm coordonatele punctului de inflexiune, K. Într-adevăr, din relaţia (9.17) obţinem imediat derivatele:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{\nu RT}{(V-\nu b)^2} + \frac{2\nu^2 a}{V^3}, \qquad (9.23)$$

BCU CLUJ UNIVERSITY

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = \frac{2\nu RT}{(V-\nu b)^3} - \frac{6\nu^2 a}{V^4}. \qquad (9.24)$$

Notând coordonatele punctului de inflexiune, punctul critic, cu p_c, V_c şi T_c şi punând condiţia de anulare a celor două derivate, obţinem:

$$\frac{\nu RT_c}{(V_c-\nu b)^2} = \frac{2\nu^2 a}{V_c^3} \qquad (9.25)$$

şi

$$\frac{2\nu RT_c}{(V_c-\nu b)^3} = \frac{6\nu^2 a}{V_c^4}. \qquad (9.26)$$

Făcând raportul ultimelor ecuaţii, obţinem volumul critic:

$$V_c = 3\nu b. \qquad (9.27)$$

Înlocuind această expresie în relaţia (9.25), obţinem temperatura critică:

$$T_c = \frac{8a}{27Rb}, \qquad (9.28)$$

iar din ecuaţia Van der Waals obţinem şi presiunea critică:

$$p_c = \frac{a}{27b^2}. \qquad (9.29)$$

Tabelul 9.2. Valorile parametrilor critici pentru câteva gaze

Gazul	T_c (K)	$p_c \times 10^{-5}$ (N/m^2)	$V_c \times 10^3$ (m^3/kg)	ρ_c (g/cm^3)
He	5,3	2,29	14,43	0,069
H_2	33,2	13,2	32,26	0,031
Ne	44,3	26,23	2,06	0,485
Ar	150,7	48,6	1,88	0,31
Xe	289,7	58,2	0,86	1,155
O_2	154,3	50,3	2,32	0,430
N_2	126,0	33,5	3,22	0,311
CO	134,1	34,6	3,21	0,311
CO_2	304,2	73,9	2,17	0,460
SO_2	430,1	77,7	1,94	0,513
CH_4	120,2	45,6	6,17	0,162
NH_3	405,6	112,94	4,26	0,234
H_2O	647,2	220,5	2,5	7,2

Astfel am exprimat parametrii critici, coordonatele punctului critic, prin cele trei constante ce intervin în ecuaţia Van der Waals: constanta universală a gazelor R şi corecţiile a şi b. Evident, parametrii critici sunt caracteristici fiecărui gaz, ca şi corecţiile a şi b (vezi tabelul 9.2).

Cu ajutorul relațiilor (9.27-9.29), putem calcula coeficienții a și b, plecând de la datele experimentale din tabelul 9.2.

Starea substanței în punctul critic are unele caracteristici specifice. În primul rând, chiar definirea temperaturii critice necesită unele precizări. Se pare că temperatura la care apare punctul de inflexiune pe izotermă poate diferi de temperatura la care dispare meniscul (suprafața de separare) și ambele pot fi diferite de temperatura la care proprietățile ambelor faze sunt identice. Astfel, într-un interval îngust de temperatură, fluidul poate exista într-un tub formând două straturi de diferite densități, cu toate că nu există o suprafață de separație netă între ele.

Pe de altă parte, se știe că proprietățile lichidelor și vaporilor la punctul critic sunt puternic influențate de prezența chiar și a unor mici urme de impurități și ca urmare, este greu de precizat dacă observațiile sunt semnificative pentru înțelegerea proceselor de condensare sau sunt rezultatul unor procese întâmplătoare. Fenomenul de "opalescență critică" reliefează unele idei interesante. Un lichid care în condiții normale este transparent, la punctul critic difuzează lumina apărând alb lăptos, ca un nor care umple tubul. Dacă se dă o mică variație temperaturii (peste sau sub T_c) dispare "opalescența critică", gazul sau lichidul devenind transparent. Apariția unei difuzii puternice a luminii este o dovadă că fluidul în starea critică nu este omogen. Dacă neomogenitățile se produc pe distanțe comparabile cu lungimea de undă a radiațiilor incidente, atunci acele lungimi de undă sunt difuzate. (Tot așa se explică și culoarea albastră a cerului, ca și utilizarea farurilor cu lumina galbenă pentru iluminatul pe timp de ceață.) Într-un lichid sau gaz comprimat, la temperatura critică, moleculele prezintă și o ordine locală, destul de regulată, peste care se suprapune dezordinea la distanță, astfel apărând neomogenitățile, ceea ce explică apariția "opalescenței critice".

9.2.3. Ecuația Van der Waals și concordanța cu datele experimentale

Din punct de vedere calitativ, ecuația Van der Waals descrie suficient de bine starea gazelor reale, prezicând și existența stărilor metastabile (lichidul supraîncălzit sau vaporii suprasaturanți). Din punct de vedere cantitativ, însă, concordanța cu experiența nu mai este atât de bună. La această neconcordanță contribuie și faptul că nu am luat în considerare dependența coeficienților a și b de temperatură (de exemplu, pentru argon la temperatura T=424 K, avem a=0,192 kg·m^5/mol^2·s^2 și b=61×10^{-6} m^3/mol, iar la temperatura T=526 K, coeficienții iau valorile a=0,147 kg·m^5/mol^2·s^2 și b=43×10^{-6} m^3/mol). Această neconcordanță între teorie și experiment se poate observa dacă evaluăm coeficientul critic RT_c/p_cV_c, a cărui valoare teoretică este 8/3, deci aproximativ 2,67, dar valoarea experimentală

este 3,75. De asemenea, din ecuația Van der Waals rezultă $vb=V_c/3$, în timp ce experiența conduce la $vb=V_c/4$.

Cu scopul de a obține o aproximație mai bună în descrierea stării gazelor reale, chiar și numai pe un interval restrâns de presiune și temperatură, s-au propus diferite ecuații de stare conținând mai mulți coeficienți. Toate au caracter semiempiric.

Kamerlingh Onnes (1853-1926; premiul Nobel 1913) scrie ecuația de stare sub formă virială (l. latină, vis, pl.vires - putere, tărie; la pl.-mijloace posibilități) permițând astfel introducerea unui număr nelimitat de termeni corectivi:

$$\frac{pV}{\nu RT}=1+\frac{B(T)}{V}+\frac{C(T)}{V^2}+\ldots, \qquad (9.30)$$

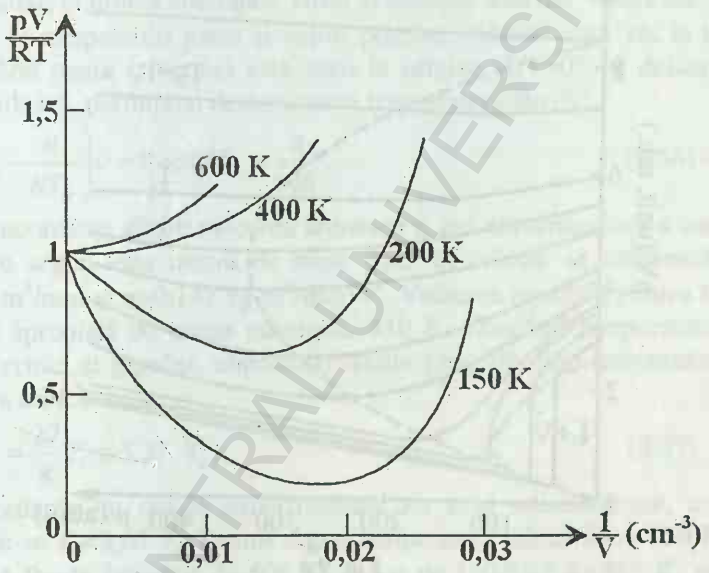


Fig. 9.5

funcțiile $B(T)$, $C(T)$, ... fiind cunoscute ca al doilea, al treilea, ... coeficient virial.

Din reprezentarea grafică a acestei ecuații (fig. 9.5), putem deduce semnificația celui de al doilea coeficient virial, $B(T)$. Observăm că aceste curbe sunt asemănătoare cu cele din figura 9.1., diferența constând în faptul că pe abscisă în loc de presiune am luat inversul volumului, $p\approx 1/V$, ceea ce în aproximația gazului ideal este riguros corect. Observăm că la presiuni mici, sau la volume mari, putem neglija termenii ce conțin pe $1/V^2$ și următorii, ecuația (9.30) reducându-se la:

$$\frac{pV}{\nu RT}=1+\frac{B(T)}{V}. \qquad (9.31)$$

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Din ultima relație deducem că al doilea coeficient virial, $B(T)$, este dat de tangenta la curba $pV/\nu RT=f(1/V)$, când $1/V$ tinde spre zero. Dar din figura 9.5 se vede că panta în origine, ca și coeficientul $B(T)$ depind de temperatură, putând fi pozitive sau negative. Temperatura pentru care panta în origine este zero se numește *temperatura Boyle*, notată T_B, și rezultă $B(T_B)=0$. Pentru argon (fig. 9.5), ea are valoarea $T_B=410$ K. La temperaturi mai înalte, al doilea coeficient virial este pozitiv și tinde spre o constantă. La temperatura Boyle, gazul real se comportă ca și gazul ideal într-un domeniu larg de presiuni, în timp ce la alte temperaturi, deviația este însemnată chiar la presiuni mici.

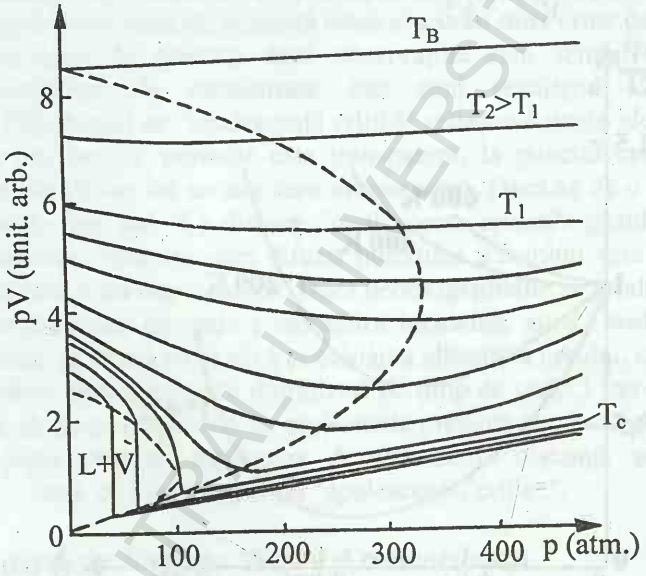


Fig. 9.6

Reprezentând pV ca funcție de p la diferite temperaturi, se obțin izotermele din figura 9.6. Izoterma pentru care panta în origine este zero corespunde temperaturii Boyle. Unind punctele de pe fiecare izotermă, în care panta este egală cu zero la diferite presiuni, se obține curba punctată care poartă numele de *curba Boyle*. Ecuația acestei curbe se obține din condiția $\partial(pV)/\partial p=0$.

Și ecuația Van der Waals se poate scrie sub formă virială, ceea ce ne permite o nouă confruntare între datele teoretice și cele experimentale. Pentru aceasta, din ecuația Van der Waals, scrisă sub forma:

$$p=\frac{\nu RT}{V-\nu b}-\frac{\nu^2 a}{V^2}, \qquad (9.32)$$

prin înmulțire cu V și împărțire cu νRT, obținem:

$$\frac{pV}{\nu RT}=\frac{V}{V-\nu b}-\frac{\nu^2 aV}{\nu RTV^2}=\frac{1}{1-\nu b/V}-\frac{\nu a}{RTV}. \qquad (9.33)$$

Având în vedere egalitatea $1/(1-x)=1+x+x^2+...$, scrisă pentru $x<<1$, să o utilizăm în (9.33), având $\nu b/V<<1$:

$$\frac{pV}{\nu RT}=1+\left(b-\frac{a}{RT}\right)\frac{\nu}{V}+\frac{\nu^2 b^2}{V^2}+\ldots. \qquad (9.34)$$

Prin comparație cu ecuația (9.30), al doilea coeficient virial va avea expresia:

$$B(T)=\left(b-\frac{a}{RT}\right)\nu. \qquad (9.35)$$

Aşadar, al doilea coeficient virial al ecuației Van der Waals are valori mari şi negative la temperaturi joase şi valori pozitive, tinzând spre νb, la temperaturi ridicate. Când panta izotermei este zero în origine ($1/V=0$), al doilea coeficient virial se anulează, permițând determinarea temperaturii Boyle:

$$\left(b-\frac{a}{RT_B}\right)\nu=0 \text{ sau } T_B=\frac{a}{Rb}. \qquad (9.36)$$

Concordanța dintre valoarea teoretică şi cea experimentală a coeficientului $B(T)$ pentru argon este destul de bună dacă în calcule se utilizează corecțiile $b=42\times10^{-6}$ m^3/mol şi $a=0{,}142$ kg·m^5/mol^2·s^2. Valoarea rezultată pentru temperatura Boyle este apropiată de aceea măsurată, 410 K. Corelând temperatura Boyle cu parametrii critici ai gazului, obținem o relație generală între temperatura Boyle şi temperatura critică

$$T_B=\frac{27}{8}T_c\cong 3{,}37\cdot T_c, \qquad (9.37)$$

însă concordanța cu datele experimentale nu este satisfăcătoare, experimental constatându-se $T_B=2{,}67\ T_c$. Pentru argon temperatura critică fiind 150 K, rezultă o temperatură Boyle teoretică de 508 K, în loc de 150·2,67 K=383 K, valoare mult mai apropiată de cea experimentală, 410 K.

Cu toate că pentru argon se obțin date concordante cu observațiile experimentale, ecuația Van der Waals nu descrie corect din punct de vedere cantitativ comportarea tuturor gazelor.

9.3. Energia internă a gazelor reale

În principiu, calculul energiei interne a unui sistem omogen se poate face pe două căi: fie evaluând direct energia cinetică şi energia potențială a tuturor particulelor constituente, fie utilizând ecuația de stare a sistemului şi relațiile generale din termodinamică. Prima metodă, directă, se loveşte de insuficienta

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

cunoaştere a forţelor de interacţiune moleculară şi a dependenţei lor de distanţă. A doua metodă utilizează ecuaţii de stare teoretice sau semiempirice, mai mult sau mai puţin concordante cu datele experimentale într-un anumit interval de temperatură şi presiune. Cu cât ecuaţia de stare descrie mai corect starea sistemului, cu atât rezultatele obţinute vor fi mai aproape de realitate. Rezultatele privind căldura specifică, precum şi alte caracteristici ale gazelor decurgând din valoarea energiei interne, vor fi afectate de erorile sau simplificările voite pe care le vom introduce în evaluarea energiei interne.

9.3.1. Energia internă a gazului Van der Waals. Calcularea diferenţei C_p-C_V

Un gaz real ale cărui proprietăţi sunt descrise riguros de ecuaţia Van der Waals se mai numeşte şi *gaz Van der Waals*, înţelegând prin aceasta o idealizare în sensul unei concordanţe perfecte între ecuaţia de stare şi comportarea gazului. Energia internă a gazului Van der Waals, cuprinzând energia cinetică şi energia potenţială de interacţiune a tuturor particulelor (moleculelor), poate fi evaluată uşor din expresia ecuaţiei de stare, utilizând relaţiile termodinamice stabilite anterior.

Plecând de la expresia diferenţialei energiei interne ca funcţie de T şi V (rel. 5.36)

$$dU = \nu C_V dT + \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \right] dV \qquad (9.38)$$

şi utilizând ecuaţia Van der Waals pentru calculul derivatei din membrul drept, obţinem:

$$dU(T,V) = \nu C_V dT + \frac{\nu^2 a}{V^2} dV . \qquad (9.39)$$

Integrarea ecuaţiei de mai sus conduce la expresia energiei interne a gazului Van der Waals:

$$U(T,V) = \int \nu C_V dT + \int \frac{\nu^2 a}{V^2} dV + U_0 . \qquad (9.40)$$

Prin identificarea lui (9.39) cu expresia generală (rel. 5.35)

$$dU(T,V) = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV ,$$

se obţin derivatele parţiale ale energiei interne:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \nu C_V \text{ şi } \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{\nu^2 a}{V^2} = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p . \qquad (9.41)$$

Observăm că, la volum constant, energia internă a gazului real este formată din energia cinetică, variabilă cu temperatura, şi energia potenţială, care nu depinde

de temperatură, fiind constantă la volum constant. Ca urmare, căldura molară la volum constant pentru gazul real este aceeaşi ca şi pentru gazul ideal. În schimb, spre deosebire de gazul ideal, la temperatură constantă energia internă a gazelor reale variază cu volumul, ceea ce determină o altă valoare a căldurii molare la presiune constantă. Pentru dilatarea gazelor reale este necesară o energie suplimentară cheltuită pentru a învinge şi forţele de atracţie între molecule, nu numai forţele (presiunea) exterioare, ca în cazul gazului ideal.

Pentru a pune în evidenţă acest lucru, să calculăm diferenţa $(C_p\text{-}C_V)$. Introducând în expresia diferenţială a principiul I expresia lui $dU(T,V)$ de mai sus, obţinem expresia cantităţii elementare de căldură:

$$\delta Q=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT+\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T+p\right]dV,$$

iar prin împărţire cu dT la presiune constantă, rezultă:

$$\nu C_p=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V+\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T+p\right]\left(\frac{dV}{dT}\right)_p. \qquad (9.42)$$

Având în vedere prima ecuaţie (9.41), din (9.42) se obţine relaţia termodinamică generală:

$$\nu(C_p-C_V)=\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T+p\right]\left(\frac{dV}{dT}\right)_p. \qquad (9.43)$$

În cazul gazului ideal este valabilă egalitatea $(\partial U/\partial V)_T=0$ (legea lui Joule) şi rezultă imediat relaţia lui Robert Mayer, $C_p\text{-}C_V=R$. În cazul gazului Van der Waals, avem $(\partial U/\partial V)_T=\nu^2a/V^2$ (relaţia a doua (9.41), iar derivata volumului în raport cu temperatura se calculează prin diferenţierea ecuaţiei de stare:

$$\left(\frac{dV}{dT}\right)_p=\frac{\nu R}{\dfrac{\nu RT}{V-\nu b}-2\dfrac{\nu^2a}{V^2}+2\dfrac{\nu^3ab}{V^3}}. \qquad (9.44)$$

Introducând expresia de mai sus în relaţia (9.43) şi neglijând termenii în $1/V^2$ şi $1/V^3$, obţinem relaţia căutată:

$$\nu(C_p-C_V)=\nu R\frac{1}{1-\dfrac{2\nu a}{RTV}}. \qquad (9.45)$$

Utilizând aproximaţia $1/(1\text{-}x)\approx 1+x$, pentru $x<<1$, putem scrie:

$$C_p-C_V\cong R\left(1+\frac{2\nu a}{RTV}\right). \qquad (9.46)$$

Aşadar, căldura molară la presiune constantă are valoare mai mare pentru gazul Van der Waals decât pentru gazul ideal. În cazul unui gaz real monoatomic, avem:

$$C_V = \frac{3}{2}R;\ C_p = \frac{3}{2}R + R + \frac{2va}{TV};\ \gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{5}{3} + \frac{4}{3}\frac{va}{RTV}. \quad (9.47)$$

Rezultă că raportul γ nu mai este o constantă pentru gazele reale, chiar dacă legea echipartiției energiei pe grade de libertate rămâne valabilă. Relația de mai sus arată că măsurarea lui γ permite determinarea constantei a din ecuația Van der Waals.

9.3.2. Efectul Joule-Thomson

În paragraful 3.3.1 au fost descrise experimentul lui Joule privind destinderea unui gaz în vid şi experimentul Joule şi Thomson, în care gazul se destinde într-un proces staționar. În ultimul experiment se constantă o variație a temperaturii gazului (efectul Joule-Thomson), când destinderea are loc la presiuni mari (gaz real). Evaluarea cantitativă a acestui efect se face prin raportul dintre variația temperaturii $\Delta T=T_2-T_1$ şi variația presiunii $\Delta p=p_2-p_1$, utilizând ecuația de stare şi constatarea că procesul Joule-Thomson are loc la entalpie constantă (vezi § 3.3.1).

Întrucât entalpia este o funcție de stare, variația sa este o diferențială totală exactă şi faptul că entalpia rămâne constantă se exprimă prin relația:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp = 0, \quad (9.48)$$

sau, folosind expresia diferențialei entalpiei (relația 5.40):

$$dH = \nu C_p dT + \left[-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V\right] dp = 0. \quad (9.49)$$

Din ultima ecuație obținem expresia diferențială a efectului Joule-Thomson:

$$\left(\frac{dT}{dp}\right)_H = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V}{\nu C_p}. \quad (9.50)$$

Dacă utilizăm ecuația de stare a gazului ideal pentru calcularea numărătorului ultimei expresii, obținem $(dT/dp)_H=0$. Rezultatul este în concordanță cu constatarea experimentală că în cazul gazelor foarte rarefiate nu apare efectul Joule-Thomson, la destinderea prin orificiul de laminare (sau dop poros) nu se observă o modificare a temperaturii. Întrucât variația de presiune este negativă (presiunea scade), efectul Joule-Thomson este considerat pozitiv când temperatura scade şi ca urmare este satisfăcută inegalitatea $(dT/dp)_H>0$. În caz contrar, efectul este negativ.

Valoarea efectului Joule-Thomson pentru un gaz Van der Waals se poate calcula utilizând ecuația de stare pentru calculul derivatei de la numărătorul relației (9.50).

Un calcul simplu, aproximativ, se poate face utilizând relația (III.7) şi forma virială a ecuației Van der Waals (rel. 9.34), rezultând expresia cantitativă a efectului Joule-Thomson:

$$\left(\frac{dT}{dp}\right)_H = \frac{\frac{2a\nu}{RT} - \nu b}{\nu C_p} = \frac{\frac{2a}{RT} - b}{C_p}. \qquad (9.51)$$

Se observă imediat că, atunci când este îndeplinită condiția $2a/RT-b>0$, efectul Joule-Thomson este pozitiv, $(dT/dp)_H>0$; gazul se răceşte prin destindere. Dacă însă avem $2a/RT-b<0$, rezultă că efectul Joule-Thomson este negativ, gazul încălzindu-se prin destindere. Schimbarea de semn pentru un gaz dat are loc atunci când este satisfăcută ingalitatea $2a/RT-b>0$ şi gazul se răceşte, în timp ce la temperaturi ridicate, gazul se încălzeşte. Temperatura la care are loc schimbarea de semn a efectului Joule-Thomson se numeşte temperatură de inversiune, T_i, şi rezultă din condiția $2a/RT_i-b=0$:

$$T_i = \frac{2a}{Rb} = 2T_B. \qquad (9.52)$$

Răcirea gazului se explică prin faptul că, în procesul de destindere adiabatică, o parte din energia internă (cinetică) se transformă în lucrul mecanic cheltuit pentru învingerea forțelor de atracție între molecule. Relația (9.52) este verificată suficient de bine pentru argon, la presiuni nu prea mari: cele două temperaturi sunt T_B=410 K şi T_i=785 K, între ele existând relația $T_i=1{,}9\cdot T_B$. Din tabelul 9.2 şi relația (9.37) vedem că pentru hidrogen avem $T_B\approx 3T_c\approx 100$ K şi, ca urmare, temperatura de inversiune este $T_i\approx 200$ K, în timp ce pentru heliu avem $T_B\approx 3T_c\approx 20$ K, corespunzându-i valoarea $T_i\approx 40$ K. Deci pentru a răci aceste gaze prin efect Joule-Thomson ele trebuie, mai întâi, să fie răcite cu altă metodă sub temperatura de inversiune, adică sub ~200 K pentru hidrogen şi sub ~40 K pentru heliu. Dacă hidrogenul este lăsat să se destindă printr-un orificiu îngust la temperatura camerei, gazul se poate încălzi atât de mult, încât se poate aprinde în contact cu aerul (poate face explozie).

Dacă analizăm izotermele Andrews experimentale, observăm că toate gazele pot fi lichefiate dacă sunt răcite sub temperatura critică şi apoi sunt comprimate. Unele gaze pot fi lichefiate chiar la temperatura camerei, întrucât au temperatura critică superioară temperaturii ambiante (31 °C pentru bioxid de carbon, 132 °C pentru amoniac, 144 °C pentru clor), însă altele, ca heliul şi hidrogenul, trebuie răcite foarte mult pentru a ajunge sub temperatura lor critică (5,2 K pentru heliu şi 33,2 K pentru hidrogen). Aceste gaze au fost considerate, mult timp, *gaze permanente*, deoarece nu puteau fi lichefiate.

9.3.3. Lichefierea gazelor

Pentru a trece un gaz, ca heliul sau hidrogenul, din starea gazoasă în starea lichidă, trebuie să avem posibilitatea să realizăm temperaturi foarte coborâte şi presiuni înalte. Dar manipularea şi utilizarea gazelor lichefiate se face la presiunea atmosferică, ceea ce impune o răcire mai accentuată a gazului până la temperatura la care se află în echilibru cu vaporii săi la presiunea atmosferică. La această temperatură lichidul se poate păstra în vase deschise, dar izolate termic.

În tehnică se utilizează, de obicei, trei metode de obţinere a temperaturilor joase: evaporarea forţată a lichidelor, destinderea adiabatică reversibilă cu efectuare de lucru mecanic şi destinderea sau curgerea cu efect Joule-Thomson. Dar temperaturi nu prea joase (~200 K) se pot obţine şi cu ajutorul unor amestecuri frigorifice (vezi tabelul 9.3). Amestecând sare de bucătărie cu zăpadă, se poate atinge -20 °C, pe când amestecul cloroformului sau eterului cu zăpadă carbonică (bioxid de carbon solid) poate realiza temperaturi de până la -78 °C.

Tabelul 9.3. Amestecuri de răcire

Componentele amestecului	Raportul componentelor (în greutate)	Temperatura înainte de amestec	Temperatura minimă la care se ajunge
H_2O (apă) cu NH_4NO_3	1/1	+10 °C	-15 °C
H_2O (zăpadă) cu NaCl	3/1	-1 °C	-21 °C
H_2O (zăpadă) cu H_2SO_4	3/2	0 °C	-30 °C
H_2O (zăpadă) cu HCl	8/5	0 °C	-33 °C
CO_2 (zăpadă carbonică) cu eter sulfuric	CO_2 (solid) în exces	<0 °C	-78 °C
CO_2 (zăpadă carbonică) cu acetonă	CO_2 (solid) în exces	<0 °C	-86 °C

Evaporarea forţată a lichidelor se utilizează în construcţia frigiderelor fără compresor. Cu această metodă nu se poate obţine o temperatură destul de coborâtă încât să permită lichefierea gazelor, în plus tehnica de lucru este destul de complicată. De exemplu, propanul, având temperatura critică superioară temperaturii ambiante, poate fi lichefiat dacă este comprimat până la 10 atmosfere, la temperatura de 300 K. Prin destinderea fluidului astfel obţinut, el fierbe sub

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

presiune redusă, ajungând la temperatura de 85 K. Metoda este folosită şi la temperaturi foarte joase, sub 4,2 K. Evaporând forţat, la presiune redusă, heliul lichid, acesta se răceşte sub temperatura lui de fierbere la presiune normală, putându-se astfel atinge 0,7 K.

Instalaţiile industriale utilizate pentru lichefierea gazelor se bazează pe destindere cu efect Joule-Thomson şi destindere cu efectuare de lucru mecanic în exterior. Destinderea cu efect Joule-Thomson poate fi utilizată numai dacă gazul se află la o temperatură inferioară temperaturii de inversiune (de exemplu, pentru oxigen avem T_i=893 K şi T_c=154,36 K). Răcirea hidrogenului sau heliului cu această metodă necesită o răcire prealabilă cu o altă metodă.

Răcirea prin destindere adiabatică cu efectuare de lucru mecanic este mai eficientă decît răcirea prin destindere cu efect Joule-Thomson. Lucrul mecanic se efectuează pe seama energiei interne a gazului, conducând la scăderea temperaturii acestuia. Eficienţa răcirii prin destindere adiabatică cu efectuare de lucru mecanic se evaluează prin randamentul maşinii frigorifice. În maşinile frigorifice industriale sau de uz casnic, substanţa de lucru este amoniacul sau freonul (CCl_2F_2). În maşinile pentru lichefierea gazelor, substanţa de lucru este chiar gazul ce urmează să fie lichefiat.

Maşinile moderne pentru lichefierea gazelor utilizează în prima fază răcirea gazului prin destindere cu efectuarea de lucru mecanic, pentru a-l aduce sub temperatura de inversiune. În faza a doua, se foloseşte răcirea prin efect Joule-Thomson, putându-se ajunge chiar la temperatura de lichefiere a heliului.

Gazele lichefiate se păstrează în vase Dewar deschise. Pentru azot este suficient un vas Dewar metalic sau din sticlă (vas pentru "termos") în care azotul lichid este izolat termic de mediul exterior, pentru ca viteza de evaporare să fie cât mai mică. La presiune normală, temperatura de fierbere a azotului lichid este de 77,32 K. În aceste condiţii, azotul lichid poate fi păstrat timp de câteva zile, cantitatea scăzând mereu prin vaporizare.

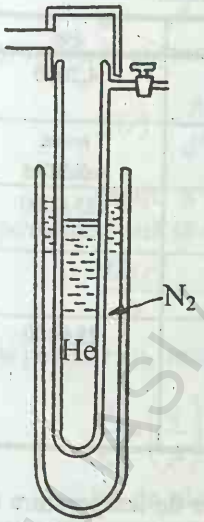


Fig. 9.7

Heliul lichid, care fierbe la 4,2 K, la presiune normală se păstrează tot în vase Dewar deschise, dar introduse într-un alt vas Dewar plin cu azot lichid (fig. 9.7). Astfel se reduce transferul de căldură de la exterior spre interior şi viteza de vaporizare a heliului este micşorată. Vasul Dewar în care se păstrează heliul lichid este închis şi la partea superioară, ceea ce permite recuperarea vaporilor de heliu şi, eventual, pomparea lor forţată pentru a răci lichidul sub temperatura de fierbere în condiţii normale (4,2 K), ajungându-se la 0,7 K. Temperaturi mai coborâte nu se pot obţine cu acest procedeu, întrucât presiunea vaporilor de heliu este foarte mică ($2{,}2\times10^{-3}$

mmHg la 0,7 K şi $1,6\times10^{-5}$ mmHg la 0,5 K) şi pompele de vid nu pot atinge un debit atât de mare la presiuni atât de joase. În plus, heliul lichid are căldura latentă specifică de vaporizare foarte mică, deci se evaporă foarte uşor.

La temperaturi foarte joase, obţinute cu ajutorul heliului lichid, mişcarea de agitaţie termică devine atât de slabă, încât permite observarea unor fenomene produse de interacţiunile atomilor şi moleculelor, ceea ce nu este posibil la temperaturi mai mari. Interacţiunile atomice şi moleculare fiind guvernate de legile mecanicii cuantice, rezultă că la temperaturi joase vor apărea fenomene care evidenţiază unele caracteristici cuantice ale substanţei.

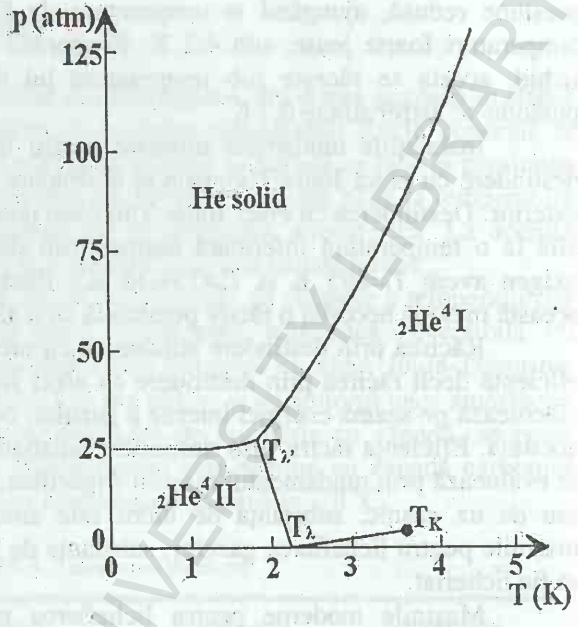


Fig. 9.8

Tabelul 9.4. Caracteristicile termodinamice ale gazelor lichefiate

	O_2	N_2	H_2	He
$T_{fierb.}$ la 1 atm., în K	90,1000	77,3000	20,3000	4,2000
$T_{solidif.}$ la 1 atm., în K	54,3000	63,1000	14,0000	nu se solidifică
Densitatea la $T_{fierb.}$ în $kg\cdot m^{-3}$	1150,0000	800,0000	1,0000	125,0000
Densitatea în stare solidă	1425,0000	1026,0000	80,0000	-
Căldura latentă de vaporizare la $T_{fierb.}$, în $kJ\cdot kg^{-1}$	212,8000	200,0000	456,2000	23,0000

Proprietăţile lichidelor la temperaturi joase, în apropiere de temperatura de solidificare, se modifică în sensul creşterii coeficientului de tensiune superficială şi a celui de vâscozitate. Heliul face excepţie. Nu se solidifică la presiunea atmosferi-

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

că, ci abia la 25 atmosfere sau mai mult. La temperaturi suficient de joase, sub 2,2 K şi presiunea atmosferică, heliul prezintă şi alte caracteristici specifice, printre care şi aceea că devine suprafluid. În starea I (vezi fig. 9.8), heliul are coeficientul de vâscozitate $\eta_I=2\times10^{-6}$ daP ($N\cdot s\cdot m^{-2}$ sau $kg\cdot s\cdot m$), iar în starea II, $\eta_{II}=10^{-12}$ daP. Pentru comparaţie, dăm valoarea corespunzătoare apei, $\eta_{apă}=10^{-3}$ daP. Pentru heliul II, legea lui Poiseuiile nu se aplică la curgerea prin tuburi foarte înguste (10^{-4}-10^{-5} cm).

Suprafluiditatea heliului lichid se poate explica dacă se admite că la temperaturi mai mici de 2,2 K (heliu II), atomii de heliu se află într-o stare în care nu-şi pot modifica impulsul prin ciocniri cu alţi atomi sau cu pereţii vasului. Lipsa transportului de impuls ar explica absenţa vâscozităţii.

Şi în unele substanţe solide la temperaturi joase se observă fenomene determinate de caracteristicile cuantice. Aşa este, de exemplu, supraconductibilitatea electrică (pierderea bruscă a rezistenţei electrice când substanţa este răcită sub o anumită temperatură).

Supliment IX

(a) Potenţialul Lennard-Jones

Plecând de la expresia generală a potenţialului Lennard-Jones (9.11), fără a preciza valoarea exponenţilor p şi q, şi impunând condiţia $E_p(r=d)=0$, se obţine:

$$\frac{A}{d^p}-\frac{B}{d^q}=0 \text{ şi } B=A\frac{d^q}{d^p} \qquad \text{(IX.1)}$$

şi astfel, în expresia lui $E_p(r)$ apare o singură constantă, A:

$$E(r)=\frac{A}{d^p}\left[\left(\frac{d}{r}\right)^p-\left(\frac{d}{r}\right)^q\right]. \qquad \text{(IX.2)}$$

Pentru a determina constanta A, impunem expresiei (IX.2) condiţia ca prima derivată să se anuleze:

$$\frac{dE(r)}{dr}=\frac{A}{d^p}\left(-p\frac{d^p}{r^{p+1}}+q\frac{d^q}{r^{q+1}}\right)=0 \qquad \text{(IX.3)}$$

şi pentru $r=r_0$, rezultă:

$$\frac{d}{r_0}=\left(\frac{q}{p}\right)^{\frac{1}{p-q}}. \qquad \text{(IX.4)}$$

Pe de altă parte, pentru $r=r_0$, avem $E(r)=-\varepsilon$ şi din relaţia (IX.2) rezultă expresia:

$$E(r)=\frac{A}{d^p}\left[\left(\frac{d}{r}\right)^p-\left(\frac{d}{r}\right)^q\right]=-\varepsilon, \qquad \text{(IX.5)}$$

care, combinată cu relaţia (IX.4),

$$\frac{A}{d^p}\left[\left(\frac{q}{p}\right)^{p/(p-q)}-\left(\frac{q}{p}\right)^{q/(p-q)}\right]=\frac{A}{d^p}\left(\frac{q}{p}\right)^{q/(p-q)}\left(\frac{q}{p}-1\right)=-\varepsilon$$

ne permite să aflăm expresia constantei A:

$$A=-\varepsilon d^p\left(\frac{q}{p}\right)^{q/(q-p)}\cdot\frac{p}{q-p}. \qquad \text{(IX.6)}$$

Introducând ultima expresie în relaţia (IX.5), obţinem expresia energiei de interacţiune binară în funcţie de adâncimea gropii de potenţial, ε, şi diametrul molecular, d:

$$E(r)=\varepsilon\left(\frac{q}{p}\right)^{q/(q-p)}\cdot\frac{p}{q-p}\left[\left(\frac{d}{r}\right)^p-\left(\frac{d}{r}\right)^q\right]. \qquad \text{(IX.7)}$$

Alegerea valorilor exponenţilor p şi q este determinată de natura forţelor de interacţiune. Pentru forţele de tip Van der Waals q este egal cu 6, iar p trebuie să fie mai mare decât 9 şi, pentru uşurinţa unor calcule, se alege p=12. Astfel se obţine cunoscutul potenţial de interacţiune Lennard-Jones (9.12):

$$E(r)=4\varepsilon\left[\left(\frac{d}{r}\right)^{12}-\left(\frac{d}{r}\right)^6\right].$$

(b) Semnificaţia corecţiilor din ecuaţia Van der Waals

Deducerea, pe cale empirică, a ecuaţiei Van der Waals nu ne permite să stabilim nici o legătură între corecţiile a şi b, pe de o parte, şi caracteristicile moleculare ale gazului, pe de altă parte. Pentru aceasta, vom utiliza o altă cale, care, deşi nu este cea mai riguroasă, ne va permite totuşi să dăm o interpretare mai riguroasă, mai profundă, corecţiilor a şi b.

În primul rând, vom observa că ecuaţia de stare a gazului ideal se poate stabili şi plecând de la formula fundamentală a teoriei cinetice, în care presiunea este exprimată prin energia cinetică medie a moleculelor:

$$p=\frac{2}{3}n\cdot\frac{m\overline{v^2}}{2}=\frac{2}{3}\frac{1}{V}\overline{E_c}. \qquad \text{(IX.8)}$$

Evident că în cazul gazelor reale, expresia presiunii va cuprinde şi un termen în care intervine energia potenţială de interacţiune a moleculelor. Riguros

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

vorbind, ar trebui să evaluăm expresia energiei libere $F=U-TS$ şi apoi, cu ajutorul relaţiei termodinamice $p=-(\partial F/\partial V)_T$ (vezi cap. 5), să calculăm presiunea. Operaţia necesită cunoştinţe de fizică statistică ce depăşesc nivelul propus pentru această lucrare şi, ca urmare, vom apela la o aproximaţie. Vom adăuga la energia cinetică, din ecuaţia de stare a gazului ideal, fără alte justificări, energia potenţială de interacţiune a moleculelor dintr-un mol de substanţă, E_p, relaţia (IX.8) devenind:

$$pV=\frac{2}{3}\overline{E_c}+E_p=\nu RT+E_p. \qquad \text{(IX.9)}$$

În acest fel, totul se reduce la determinarea energiei potenţiale de interacţiune, E_p. Pentru evaluarea energiei potenţiale de interacţiune, vom face unele aproximaţii simplificatoare. Vom adopta modelul sferelor rigide şi vom presupune că moleculele interacţionează (se atrag) numai când centrele lor se află la distanţa r cuprinsă între d şi αd (fig. IX.1), conform relaţilor (9.10) care definesc

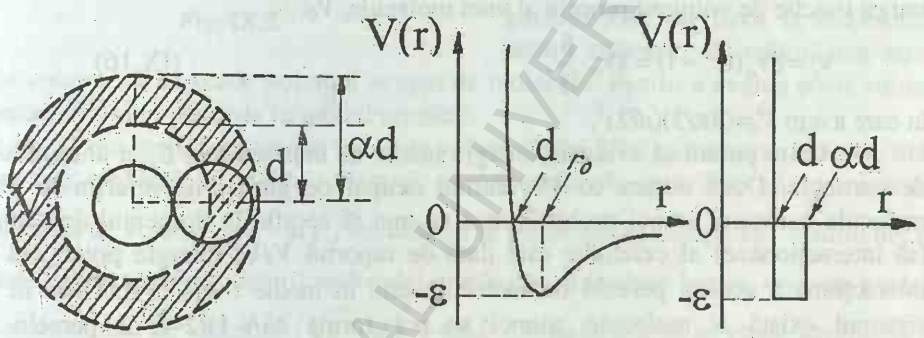


Fig. IX.1

potenţialul "groapă dreptunghiulară". Aceasta înseamnă că două molecule interacţionează cu energia ε când centrul uneia se află în domeniul de acţiune al celeilalte. Volumul de interacţiune V_i este mărginit de cele două sfere concentrice, una de rază αd şi cealaltă de rază d:

$$V_i=\frac{4\pi}{3}(\alpha d)^3-\frac{4\pi}{3}d^3=\frac{4\pi}{3}d^3(\alpha^3-1). \qquad \text{(IX.10)}$$

Pentru determinarea coeficientului α, punem condiţia ca integrala de volum a energiei potenţiale în cazul potenţialului de interacţiune Lennard-Jones:

$$\int_d^\infty E(r)\cdot 4\pi r^2 dr, \qquad \text{(IX.11)}$$

să aibă aceeaşi valoare cu integrala de volum a energiei potenţiale evaluate în cazul gropii dreptunghiulare de potenţial:

$$-\varepsilon \cdot \frac{4\pi}{3} d^3(\alpha^3 - 1). \qquad \text{(IX.12)}$$

Prin egalarea acestor expresii

$$\int_d^\infty 4\varepsilon \left[\left(\frac{d}{r} \right)^{12} - \left(\frac{d}{r} \right)^{6} \right] 4\pi r^2 dr = -\varepsilon \cdot \frac{4\pi}{3} d^3(\alpha^3 - 1) \qquad \text{(IX.13)}$$

şi evaluarea integralei, se obţine:

$$\alpha^3 - 1 = \frac{8}{3}, \text{ adică } \alpha = 1{,}54. \qquad \text{(IX.14)}$$

În felul acesta, am exprimat volumul de interacţiune în funcţie de diametrul molecular:

$$V_i = \frac{4\pi}{3} d^3 \cdot \frac{8}{3}, \qquad \text{(IX.15)}$$

sau ca funcţie de volumul propriu al unei molecule, V_0:

$$V_i = 8V_0(\alpha^3 - 1) = 8V_0 \cdot \frac{8}{3}, \qquad \text{(IX.16)}$$

în care avem $V_0=(4\pi/3)(d/2)^3$.

Acum putem să evaluăm energia medie de interacţiune, E_p, a ansamblului de particule. Dacă notăm cu V volumul ocupat de gaz şi ne referim la două molecule oarecare, atunci probabilitatea ca una să se afle în domeniul de acţiune (să interacţioneze) al celeilalte este dată de raportul V_i/V. Energia potenţială de interacţiune a acestei perechi de molecule este în medie $(-\varepsilon(V_i/V))$. Dacă în tot sistemul există N molecule, atunci se pot forma $N(N\text{-}1)/2 \approx N^2/2$ perechi de molecule. Energia potenţială de interacţiune a tuturor moleculelor va fi dată de energia unei perechi, înmulţită cu numărul acestora:

$$E_p = -\varepsilon \frac{V_i}{V} \cdot \frac{1}{2} N^2 = -\frac{1}{2} \nu^2 N_A^{\,2} \frac{V_i}{V} \cdot \varepsilon. \qquad \text{(IX.17)}$$

Introducând ultima expresie a energiei potenţiale în relaţia (IX.9), obţinem:

$$pV = \nu RT - \frac{1}{2} \nu^2 N_A^{\,2} \frac{V_i}{V} \cdot \varepsilon, \qquad \text{(IX.18)}$$

sau, făcând notaţia

$$a = \frac{1}{2} N_A^{\,2} V_i \cdot \varepsilon, \qquad \text{(IX.19)}$$

putem scrie o relaţie asemănătoare cu relaţia (9.15):

$$pV = \nu RT - \frac{\nu^2 a}{V}. \qquad \text{(IX.20)}$$

BCU IAŞI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

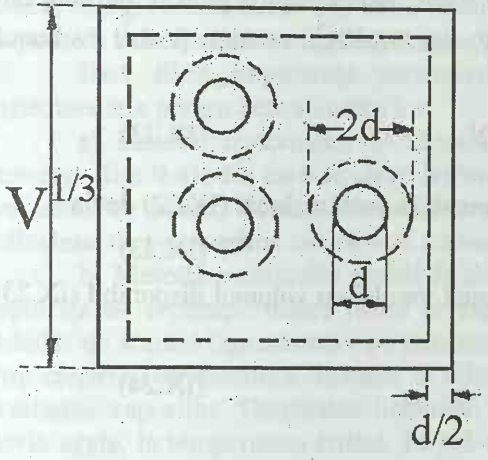


Fig. IX.2

Prin aceasta corecția a, care se introduce pentru a lua în considerare efectul forțelor de atracție, este exprimată prin mărimi moleculare: volumul de interacțiune, V_i, și adâncimea gropii de potențial, ε.

Volumul V din expresiile (IX.18)-(IX.20) este de fapt volumul vasului în care se află gazul, însă o moleculă nu poate să se deplaseze în orice punct din acest volum, întrucât ea nu poate ocupa locul ocupat de altă moleculă. Deci moleculele gazului real vor avea la dispoziție, pentru mișcare, un volum mai mic. Din volumul V se scade volumul ocupat de molecule. Pentru a evalua acest volum inaccesibil, vom proceda în modul următor.

Vom considera un vas cubic de volum V (fig. IX.2), în care se introduc una câte una moleculele gazului. Centrul primei molecule este liber să se miște în domeniul de volum $\left(\sqrt[3]{V}-d\right)^3$, întrucât nu se poate apropia de pereții vasului decât până la distanța $d/2$. Centrul moleculei următoare, introduse în vas, dispune pentru mișcare numai de volumul $\left(\sqrt[3]{V}-d\right)^3-4\pi d^3/3$, deoarece nu se poate apropia la o distanță mai mică decât d față de centrul primei molecule. Prin introducerea primei molecule în vas, volumul blocat, sau inaccesibil celorlalte molecule, este $4\pi d^3/3$, după introducerea celei de a doua molecule volumul inaccesibil devine $2\cdot 4\pi d^3/3$, iar după ce au fost introduse toate cele N molecule, volumul inaccesibil este $N\cdot 4\pi d^3/3$, iar volumul disponibil pentru mișcare va fi $\left(\sqrt[3]{V}-d\right)^3-N\cdot 4\pi d^3/3$.

De fapt, la fiecare ciocnire participă două molecule (prezența a 3 sau mai multe molecule este puțin probabilă). Pentru fiecare din cele două molecule contează numai jumătate din regiunea inaccesibilă a celei de a doua. Ca urmare, pentru fiecare moleculă din cele N existente în sistem, volumul inaccesibil va fi de două ori mai mic ($(1/2)N\cdot 4\pi d^3/3$), iar volumul disponibil capătă expresia:

$$V_{disponibil}=\left(\sqrt[3]{V}-d\right)^3-\frac{1}{2}N\cdot\frac{4\pi}{3}d^3. \qquad \text{(IX.21)}$$

Având în vedere inegalitatea $\sqrt[3]{V} >> d$, putem neglija pe d şi, introducând volumul propriu al unei molecule $V_0=(4\pi/3)(d/2)^3$, rezultă pentru volumul disponibil expresia:

$$V_{disponibil} = V - \frac{1}{2}\nu N_A \cdot \frac{4\pi}{3}\left(\frac{d}{2}\right)^3 \cdot 2^3, \qquad \text{(IX.22)}$$

în care introducem corecţia $b = 4N_A\overline{V_0}$, numită covolum, încât (IX.22) devine:

$$V_{disponibil} = V - \nu b. \qquad \text{(IX.23)}$$

Înlocuind în relaţia (IX.20) volumul vasului cu volumul disponibil (IX.23) mişcării moleculelor, obţinem:

$$p(V - \nu b) = \nu RT - \frac{\nu^2 a}{V - \nu b}, \qquad \text{(IX.24)}$$

sau

$$p = \frac{\nu RT}{V - \nu b} - \frac{\nu^2 a}{(V - \nu b)^2}. \qquad \text{(IX.25)}$$

Al doilea termen din membrul drept al lui (IX.25) fiind un termen corectiv, putem neglija corecţia de volum νb în raport cu volumul vasului şi rezultă ecuaţia:

$$p = \frac{\nu RT}{V - \nu b} - \frac{\nu^2 a}{V^2}, \qquad \text{(IX.26)}$$

care poartă numele fizicianului olandez Van der Waals (1837-1923), cel care a formulat-o prima dată în 1873.

(c) Metode de determinare a parametrilor critici

Relaţiile între mărimile moleculare caracteristice gazului şi parametrii critici ne permit o înţelegere mai profundă a semnificaţiei fizice a acestora. De exemplu, exprimând temperatura critică în funcţie de constantele a şi b, iar acestea la rândul lor prin mărimile moleculare ε şi d, obţinem:

$$T_c = \frac{8a}{27Rb} = \frac{8}{27R} \cdot \frac{(1/2)N_A^2 V_i \varepsilon}{4N_A V_0} \qquad \text{(IX.27)}$$

şi utilizând relaţia (IX.16), exprimăm temperatura critică în funcţie de energia de legătură, ε:

$$T_c = \frac{64}{81} \cdot \frac{\varepsilon}{k} = 0{,}79\frac{\varepsilon}{k}. \qquad \text{(IX.28)}$$

Aşadar, în primă aproximaţie, la temperatura critică este satisfăcută relaţia $kT_c=\varepsilon$, adică energia termică exprimată prin produsul kT este de acelaşi ordin de mărime cu energia de interacţiune binară, ε. La temperaturi superioare temperaturii

BOUAST CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

critice, energia termică este mai mare decât energia de legătură şi, ca urmare, gazul nu poate fi lichefiat prin comprimare, aşa cum se întâmplă sub temperatura critică.

Dată fiind importanţa parametrilor critici, să descriem şi metodele experimentale pentru determinarea lor.

a) Metoda izotermelor (Andrews, 1869) constă în trasarea familiei de izoterme (fig. 9.4), din care se alege izoterma pe care partea liniară, orizontală, se reduce la un punct. Aceasta este izoterma critică, iar coordonatele punctului de inflexiune de pe izoterma critică sunt tocmai presiunea şi volumul critic.

b) Metoda meniscului constă în determinarea temperaturii la care dispare suprafaţa de separaţie dintre lichid şi vaporii săi. Un tub de sticlă, umplut cu lichidul de studiat (aproximativ pe jumătate) şi închis, este încălzit într-un cuptor. Prin creşterea temperaturii, lichidul se dilată şi o parte se evaporă, crescând astfel presiunea vaporilor. Densitatea lichidului scade, iar a vaporilor creşte, până ce devin egale, la temperatura critică. Pe măsură ce temperatura lichidului se apropie de temperatura critică, scade coeficientul de tensiune superficială şi ca urmare scade curbura suprafeţei, până ce devine plană. La temperatura critică dispare diferenţa dintre lichid şi vapori, deci nu mai există o suprafaţă de separaţie. Acest fenomen are loc numai dacă volumul tubului de sticlă închis este egal cu volumul critic corespunzător cantităţii de substanţă conţinută în el. În caz contrar, prin încălzire, sistemul poate să nu treacă prin punctul corespunzător stării critice.

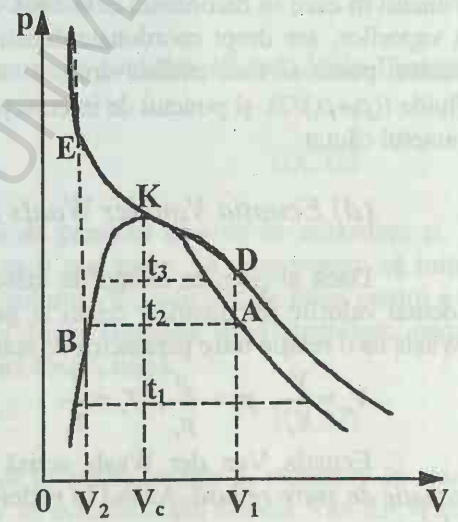


Fig. IX.3

Să presupunem că volumul tubului de sticlă, V_1, este mai mare decât volumul critic, adică s-a introdus mai puţină substanţă în el. Atunci, la temperatura t_1 (fig. IX.3) tubul va conţine atât lichid, cât şi vaporii aceleiaşi substanţe. Prin creşterea temperaturii, lichidul trece în stare de vapori, procesul încheindu-se (pct. A) la temperatura t_2, înainte de atingerea temperaturii critice. Dacă se introduce mai multă substanţă în tub, adică volumul V_2 al tubului este mai mic decât volumul critic, atunci prin încălzire de la temperatura t_1 la temperatura t_2, presiunea vaporilor creşte atât de mult, încât substanţa trece în întregime în faza lichidă, la o temperatură inferioară temperaturii critice. Pentru a determina temperatura critică, trebuie să utilizăm mai multe tuburi identice umplute în diferite

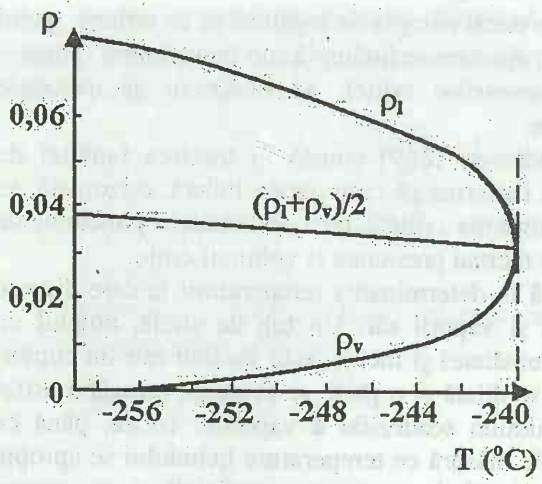


Fig. IX.4

proporţii cu lichidul de studiat. Prin încălzirea lor simultană, dispariţia suprafeţei de separaţie va avea loc la diferite temperaturi; cea mai înaltă va fi tocmai temperatura critică.

c) Pentru a determina volumul critic, se determină densitatea critică utilizând metoda diametrului liniar, care constă în determinarea densităţii lichidului şi a vaporilor, cele două faze fiind în echilibru. În figura IX.4 este reprezentată dependenţa densităţii de temperatură pentru hidrogen. Punctul în care se racordează cele două curbe, reprezentând densitatea lichidului şi a vaporilor, are drept coordonate densitatea critică şi temperatura critică. Aflarea acestui punct se face trasând dreapta ce reprezintă densitatea medie a celor două fluide ($(\rho_l+\rho_v)/2$) şi punctul de intersecţie cu cele două curbe racordate este tocmai punctul căutat.

(d) Ecuaţia Van der Waals în coordonate reduse

Dacă alegem ca unităţi de măsură pentru volum, presiune şi temperatură tocmai valorile parametrilor critici ai gazului, atunci putem scrie ecuaţia Van der Waals ca o relaţie între parametrii de stare adimensionali (reduşi):

$$V_r=\frac{V}{V_c},\quad p_r=\frac{p}{p_c},\quad T_r=\frac{T}{T_c}\ . \tag{IX.29}$$

Ecuaţia Van der Waals scrisă în aceste variabile poartă denumirea de *ecuaţie de stare redusă*. Având în vedere expresiile parametrilor critici V_c, p_c şi T_c, obţinem:

$$\frac{V}{V_r}=3\nu b;\quad \frac{\mathrm{p}}{\mathrm{p_r}}=\frac{a}{27b^2};\quad \frac{\mathrm{T}}{\mathrm{T_r}}=\frac{8a}{27Rb} \tag{IX.30}$$

şi introducând expresiile parametrilor p,T şi V din aceste relaţii în ecuaţia Van der Waals, obţinem ecuaţia de stare redusă:

$$\left(p_r+\frac{3}{V_r^2}\right)\left(V_r-\frac{1}{3}\right)=\frac{8}{3}T_r\,. \tag{IX.31}$$

Această ecuație, neconținând constante specifice unui anumit gaz, este mai generală, permițând efectuarea unei comparații între două gaze diferite. Compararea este posibilă între gaze aflate la punctul critic sau într-o stare la depărtare relativă egală de punctul critic, deci în stări descrise prin aceiași parametri reduși p_r, V_r și T_r. Aceste stări se numesc *stări corespondente*.

Teorema stărilor corespondente afirmă că dacă două gaze diferite se află în stări caracterizate prin câte doi parametri reduși egali (ex. p_r și T_r), atunci și al treilea parametru redus (V_r) va avea aceeași valoare pentru ambele gaze. Acest lucru este evident pentru ecuația Van der Waals, dar este valabil în general pentru orice ecuație de stare care conține un număr de constante egal cu numărul parametrilor critici. (Ecuația Van der Waals conține constantele a, b și R.)

În coordonate reduse, izotermele pentru diferite gaze trebuie să coincidă. Experimental s-a constatat că ele coincid numai pentru gaze din aceeași grupă, cu structuri asemănătoare ale moleculelor constituente. În interiorul unei astfel de grupe, teorema stărilor corespondente se verifică cu o precizie suficient de bună.

(e) Efectul Joule-Thomson integral

Pentru practică este mai important să evaluăm efectul Joule-Thomson integral, definit prin relația:

$$T_2 - T_1 = \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{dT}{dp}\right)_H dp, \qquad \text{(IX.32)}$$

exprimând faptul că gazul suferă variații de presiune de sute de atmosfere și, în consecință, variația de temperatură este mult mai mare. Să presupunem că inițial gazul are volumul V și în final ajunge la volumul V', suficient de mare pentru a se apropia de starea gazului ideal. Procesul Joule-Thomson fiind izentalpic, putem scrie egalitatea entalpiilor în cele două stări $H=H'$, adică:

$$\nu C_V T - \frac{\nu^2 a}{V} + pV = \nu C_V T' + p'V'. \qquad \text{(IX.33)}$$

Am notat cu T și T' temperatura gazului în starea inițială și respectiv în starea finală, considerată gaz ideal. Produsul pV se evaluează din ecuația Van der Waals, iar produsul $p'V'$ din ecuația de stare a gazului ideal. Cu acestea, relația (IX.33) devine:

$$\nu C_V T - \frac{\nu^2 a}{V} + \frac{\nu RTV}{V - \nu b} - \frac{\nu^2 a}{V} = \nu C_V T' + \nu RT'. \qquad \text{(IX.34)}$$

Scăzând și adunând în primul membru al relației (IX.34) cantitatea $(\nu^2 RTb/(V-\nu b))$, se obține:

$$\nu C_V T - 2\frac{\nu^2 a}{V} + \nu RT + \frac{\nu^2 RTb}{V - \nu b} = \nu C_V T' + \nu RT', \qquad \text{(IX.35)}$$

ceea ce ne permite să calculăm variația de temperatură $\Delta T=T-T'$:

$$(T-T')(R+C_V)=\frac{2va}{V}-\frac{vRTb}{V-vb}. \qquad \text{(IX.36)}$$

Variația de temperatură va fi zero (efect Joule-Thomson nul) când temperatura inițială a gazului va fi egală cu temperatura de inversiune, putând scrie:

$$\frac{2va}{V}-\frac{vRT_ib}{V-vb}=0, \qquad \text{(IX.37)}$$

de unde obținem expresia temperaturii de inversiune:

$$T_i=\frac{2a}{Rb}\left(1-\frac{vb}{V}\right). \qquad \text{(IX.38)}$$

Din ultima relație se vede că temperatura de inversiune depinde de starea gazului. La densități mari (V mic), temperatura de inversiune devine mai mică. La volume mari și densități mici, valoarea lui T_i se apropie de aceea găsită în cazul efectului Joule-Thomson diferențial (rel. 9.52). Reprezentarea grafică a acestei dependențe este dată în figura IX.5.

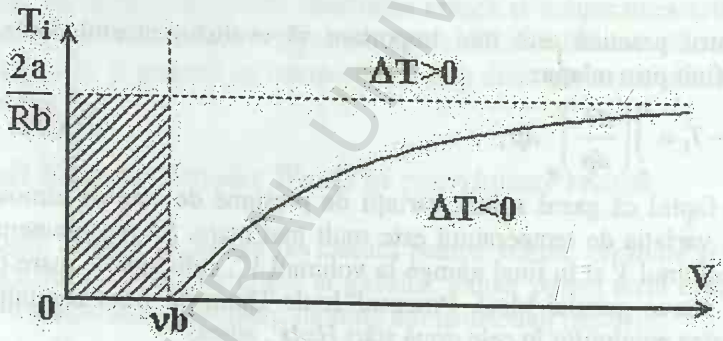


Fig. IX.5

(f) Mașini pentru lichefierea gazelor

Prima mașină destinată lichefierii aerului a utilizat efectul Joule-Thomson atât pentru răcirea gazului sub temperatura critică, cât și pentru răcirea ulterioară pînă la lichefiere. În principiu, această mașină, prezentată schematic în figura IX.6 a, funcționează în modul următor. Aerul intră în compresorul C, care îl comprimă pînă la 200 atmosfere, forțându-l să treacă prin conducta C_1. Întrucât prin comprimare gazul se încălzește, el este răcit în schimbătorul de căldură S_1, prin care circulă apă la temperatura mediului ambiant. Prin conducta C_1 gazul ajunge la schimbătorul de căldură S_2 și apoi la dispozitivul de laminare, cu

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

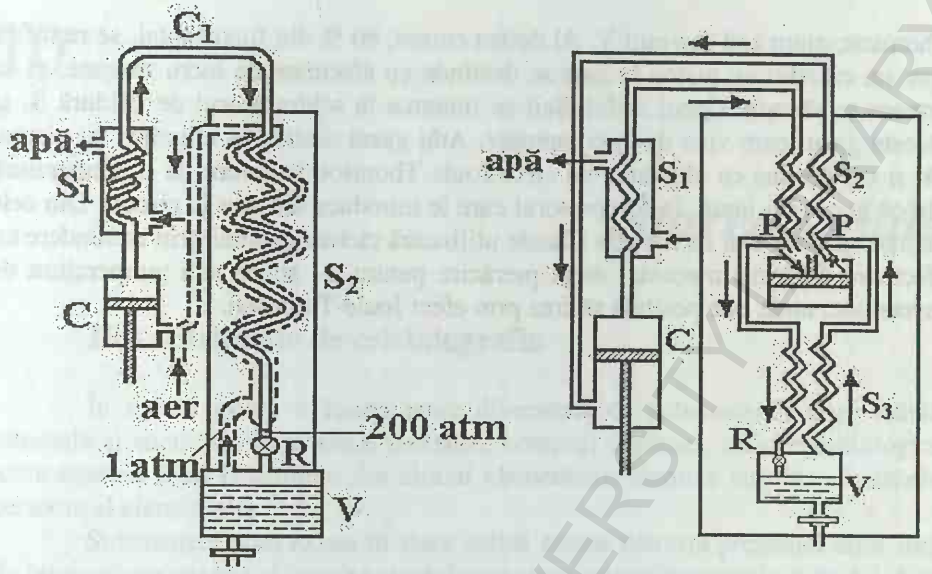


Fig. IX.6

deschidere mică, prin care se destinde cu efect Joule-Thomson, de la 200 atmosfere la 1 o atmosferă. Gazul astfel răcit se întoarce în schimbătorul de căldură S_2, răcind gazul care se află sub presiune înainte de destindere. Acest procedeu de răcire în schimbătoare de căldură cu contra-curent este utilizat în toate maşinile moderne de lichefiere a gazelor. La ieşirea din schimbătorul de căldură S_2 gazul este din nou comprimat până la 200 atmosfere şi reintrodus în circuit. Ca urmare, la dispozitivul de laminare va ajunge o cantitate de gaz din ce în ce mai rece şi, în final, prin destindere cu efect Joule-Thomson, el se va lichefia acumulându-se în vasul V, de unde poate fi transferat în vase Dewar pentru păstrare. Temperaturile atinse într-o astfel de maşină, care funcţionează în regim permanent, sunt următoarele: 293 K la intrare în schimbătorul de căldură S_2, 170 K la ieşirea din schimbătorul S_2 şi 80 K după destinderea cu efect Joule-Thomson. Utilizarea unei astfel de maşini pentru lichefierea hidrogenului necesită răcirea gazului sub punctul de inversiune cu ajutorul azotului lichid (heliul trebuie răcit cu hidrogen lichid). Mai avantajos este să utilizăm destinderea cu efectuare de lucru mecanic pentru răcirea iniţială a gazului de lichefiat. Maşinile de acest tip (prima construită de Claude în anul 1902) s-au răspândit foarte repede, datorită randamentului şi siguranţei în funcţionare. Schema de principiu este prezentată în figura IX.6b. Gazul este comprimat cu ajutorul compresorului C şi apoi răcit pînă la temperatura lui iniţială, în schimbătorul de căldură S_1. De aici trece prin schimbătorul de căldură S_2 şi în punctul P este divizat în doi curenţi. Primul, aproximativ 20 %, intră în schimbătorul de căldură S_3 şi apoi se destinde prin supapa R, cu efect Joule-

Thomson, ajungând în vasul V. Al doilea curent, 80 % din fluxul total, se ramifică spre un cilindru cu piston în care se destinde cu efectuare de lucru mecanic şi ca urmare se răceşte. Gazul astfel răcit se întoarce în schimbătorul de căldură S_2 şi răceşte gazul care vine de la compresor. Atât gazul destins în cilindrul cu piston, cât şi cel destins cu efectuare de efect Joule-Thomson se întorc, la o temperatură din ce în ce mai joasă, la compresorul care le introduce din nou în circuit. Din cele de mai sus este clar că metoda Claude utilizează răcirea gazului prin destindere cu efectuare de lucru mecanic, drept prerăcire pentru a-l aduce sub temperatura de inversiune, unde este posibilă răcirea prin efect Joule-Thomson.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

10

Starea solidă

10.1. Elemente de cristalografie

În natură există o foarte mare diversitate de substanțe în stare solidă: minerale şi roci, metale şi aliaje metalice, compuşi organici, substanțe biologice, toate acestea fiind constituite din atomii elementelor chimice cuprinse în tabelul periodic al elementelor.

Substanțele pote exista în stare solidă numai datorită prezenței unor forțe de interacțiune puternice între particulele structurale constituente ale corpului, forțe ce acționează la distanțe mici între particule. În timp ce în gaze interacțiunile între molecule sunt cu mult mai slabe, în solide energia potențială corespunzătoare forțelor intermoleculare de interacțiune predomină în raport cu energia cinetică a particulelor.

10.1.1. Noțiuni generale

Clasificarea solidelor se poate face pornind de la gradul de ordonare a particulelor, deci de la simetria rețelei cristaline, sau pe baza naturii forțelor de legătură între particule.

Solidele amorfe prezintă o omogenitate statistică a structurii interne, care implică distribuirea haotică în ansamblu a particulelor şi izotropia spațială a proprietăților fizice. Solidele amorfe prezintă totuşi *ordine locală*, adică au zone cu o dispunere ordonată a particulelor, având dimensiuni de ordinul a câtorva diametre moleculare.

Temperatura de topire la solidele amorfe nu este bine precizată, trecerea din starea solidă în starea lichidă realizându-se prin înmuierea treptată a solidului amorf. În acest mod se comportă sticla, diferite răşini, materialele plastice (termoplastice), aliajele amorfe.

Solidele cristaline au particulele distribuite ordonat în nodurile rețelei cristaline, adică prezintă o *ordine la distanță* (ordine de rază lungă), ordinea locală repetându-se în tot volumul corpului. Ele se caracterizează prin anizotropia proprietăților fizice şi, în stare pură, prezintă un punct fix de topire.

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Cele mai multe dintre corpurile solide sunt cristaline, reprezentând ansambluri de particule (atomi, ioni, molecule) grupate în rețele cristaline.

Din punct de vedere termodinamic, starea cristalină reprezintă o stare stabilă de echilibru, caracterizată printr-un minim absolut al energiei libere de configurație. Acest echilibru se atinge numai pentru o distribuție reciprocă a particulelor vecine (atomi, ioni, molecule) foarte bine determinată. Această condiție trebuie să fie îndeplinită în întreg cuprinsul solidului respectiv și de aceea distribuția particulelor vecine se repetă periodic, luând naștere o structură cristalină sau un cristal.

Starea amorfă este o stare de echilibru metastabil a unui solid. În timp, sau în condiții speciale, unele substanțe amorfe pot trece în stare cristalină; solidele amorfe sunt considerate uneori ca fiind lichide foarte vâscoase, subrăcite.

În general, creșterea diferitelor cristale din topitură sau din soluție se face neregulat, sub formă de conglomerate policristaline sau *policristale*, alcătuite din mici unități cristaline numite *cristalite*. Cristalele sau *grăunții cristalini* nu au forme geometrice regulate, deoarece în timpul solidificării procesul de creștere a unui cristalit este întrerupt de creșterea cristalitelor vecine. Multe corpuri solide, îndeosebi metalele și rocile, au structură policristalină.

În condiții speciale de creștere, întâlnite fie în natură, fie în creșterea artificială, cu precauții experimentale deosebite, se pot obține *monocristale*. Macroscopic, monocristalele se prezintă sub formă de poliedre limitate de fețe plane ce se intersectează după anumite unghiuri. Această formă geometrică regulată reflectă proprietățile interne ale monocristalului, apropiate de cele ale unui *cristal ideal*. Un cristal ideal este constituit prin repetarea regulată a unei structuri elementare în întreg spațiul.

Așa după cum studiul gazelor a început prin introducerea modelului de *gaz ideal*, ca stare limită pentru comportarea gazelor reale, în studiul solidelor cristaline se va utiliza modelul de *solid ideal* (monocristal ideal), conceput ca o stare limită pentru solidele reale.

Din punctul de vedere al distribuției particulelor constituente, corpurile întâlnite în natură (gaze, lichide, solide) se situează deci între starea de dezordine perfectă, caracteristică gazului ideal, și starea de ordine perfectă din solidul ideal.

10.1.2. Solid ideal. Rețea cristalină

Pentru a descrie structura internă ordonată a cristalelor, se utilizează noțiunea de *rețea cristalină*, sau rețea spațială a cristalului. În analiza teoretică a structurii cristaline, se presupune că monocristalele ideale au dimensiuni infinite, eliminându-se astfel influența suprafețelor.

Aranjarea periodică a unor puncte în spațiu poate fi descrisă matematic cu ajutorul unei operații de translație. Figura 10.1 prezintă o rețea obținută prin

translarea unei particule situate în punctul 0 în lungul a trei axe: *OX*, la distanţele *a*, 2*a*, 3*a*,..., m*a*,...; *OY*, la distanţele *b*, 2*b*, 3*b*,..., n*b*,...; *OZ* la distanţele *c*, 2*c*, 3*c*,..., p*c*,..., unde m, n, p reprezintă numere întregi. Poziţia unei particule într-o astfel de reţea este descrisă prin vectorul

$$\vec{r} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}\,. \qquad (10.1)$$

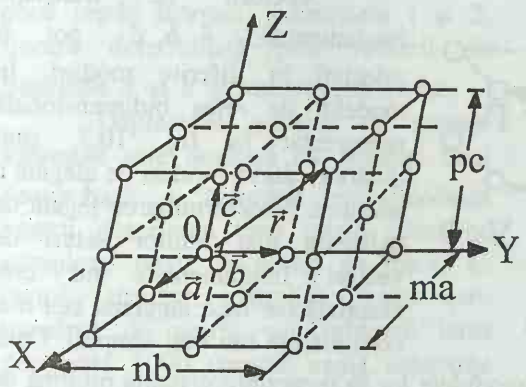


Fig. 10.1

Vectorii necoplanari $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$ sunt numiţi *vectori de translaţie fundamentali*, vectori de bază sau vectori de translaţie, iar valorile lor, *a*, *b*, *c*, adică perioadele de translaţie, poartă numele de *constante ale reţelei*, putând fi considerate ca unităţi de măsură naturale după axele respective.

Mulţimea punctelor definite prin extremitatea vectorului $\vec{r}$ din relaţia (10.1), pentru toate valorile numerelor întregi m, n, p egale cu 0, ±1, ±2, ... , reprezintă o *reţea cristalină*.

Un cristal ideal simplu (de exemplu un monocristal de Au, Cu, Ag etc.) conţine câte un singur atom în fiecare nod de reţea, însă există cristale mai complexe, constituite din mai multe elemente chimice sau din grupuri asociate de atomi diferiţi. În acest caz, structura lor poate fi descrisă considerând o singură reţea periodică de puncte în spaţiu, căreia i se ataşează în fiecare punct nodal câte un grup de atomi, numit *bază*.

Pentru a reprezenta o structură cristalină ideală este deci necesar ca, pe lângă definirea reţelei cristaline, să precizăm baza, adică să indicăm particula sau grupul de particule ce sunt situate în fiecare nod al reţelei; cu alte cuvinte, o *structură cristalină* este formată dintr-o *reţea cristalină* şi *o bază*.

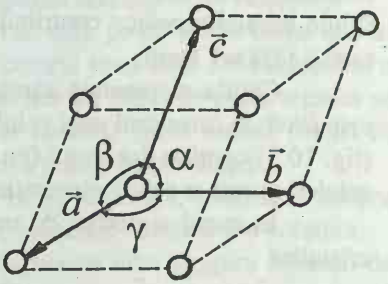


Fig. 10.2

Reţeaua construită prin translarea unui singur nod de reţea în lungul a trei direcţii diferite se numeşte *reţea Bravais* sau reţea de translaţie. Cel mai mic paralelipiped construit pe vectorii $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$ este numit *celulă elementară* a cristalului (fig. 10.2); prin repetarea periodică a acestui paralelipiped pe direcţiile celor trei axe cristalografice (*OX*, *OY*, *OZ*), se poate reproduce întreaga reţea cristalină. Pentru a descrie o celulă elementară, se utilizează şase mărimi,

numite *parametrii reţelei*: cele trei muchii ale celulei (a, b, c), care dau valorile constantelor de reţea şi cele trei unghiuri între acestea (α, β, γ). Forma şi volumul celulelor elementare cuprinse în reţea sunt identice. De asemenea, sunt echivalente toate vârfurile celulelor elementare, fiind ocupate de atomi de acelaşi fel sau de grupuri de atomi identice.

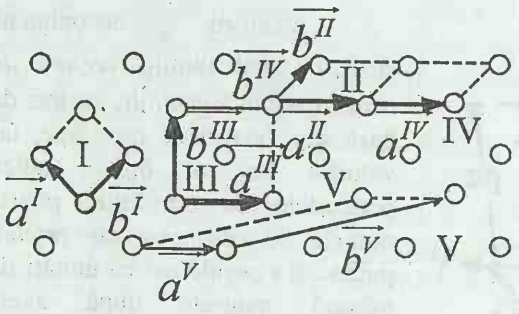


Fig. 10.3

Vectorii de translaţie fundamentali, $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$, pot fi selectaţi în diferite moduri. În modelul de reţea bidimensională reprezentat în fig. 10.3, sunt ilustrate câteva moduri de alegere a acestora. Nedeterminarea legată de existenţa mai multor seturi de vectori fundamentali nu este esenţială (se face alegerea cea mai convenabilă sau mai simplă). Dacă vectorii $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$ sunt aleşi astfel ca modulele lor să reprezinte distanţa minimă de periodicitate în direcţia respectivă, atunci ei se numesc *vectori primitivi (fundamentali)*, iar ansamblul lor defineşte reţeaua de bază (primitivă).

După cum se vede în exemplul ilustrativ de reţea plană din fig. 10.3, se pot obţine celulele elementare plane I, II, III, IV etc., celulele I şi II fiind primitive. În celulele elementare I şi II, fiecare atom aparţine la patru celule vecine, deci revine un singur atom pentru o celulă, întrucât fiecare vârf contribuie cu o pătrime de atom. Într-o reţea tridimensională, celula elementară are formă paralelipipedică, atomul din vârful unei celule aparţinând la 8 celule elementare, deci într-o celulă se consideră prezentă numai 1/8 din acel atom. Considerând că toate vârfurile unei celule paralelipipedice contribuie cu o optime de atom, celula va poseda deci în total $8 \cdot (1/8) = 1$ atom.

Celula elementară căreia îi revine o singură particulă se numeşte *celulă primitivă*; în interiorul unei celule primitive nu există noduri. Celula elementară III (fig. 10.3) conţine doi atomi (un atom în centru şi un atom corespunzător vârfurilor celulei) şi este o celulă elementară nesimplă, la fel ca şi celula IV.

În cazul simetriei de translaţie a unui cristal ideal, vectorul de translaţie cristalină

$$\vec{T} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c} \text{ sau } \vec{T} = n_1\vec{a_1} + n_2\vec{a_2} + n_3\vec{a_3} \qquad (10.2)$$

(în notaţie cristalografică) defineşte operaţia de translaţie prin care reţeaua spaţială se transformă în ea însăşi. Două noduri oarecare ale reţelei sunt separate între ele printr-un vector $\vec{T}$.

Se poate arăta uşor că volumul unei celule elementare definite prin vectorii de translaţie fundamentali este dat de produsul mixt

$$V = \left[\left(\vec{a_1} \times \vec{a_2}\right) \cdot \vec{a_3}\right]. \qquad (10.3)$$

Nu orice tip de rețea poate fi obținut prin translarea unui singur nod. De exemplu, în fig. 10.4 s-a reprezentat o rețea cristalină bidimensională cu o bază formată din 2 atomi. O astfel de rețea poate fi imaginată ca fiind alcătuită din două rețele Bravais, subrețelele 1 și 2, fiecare determinată prin vectorii de translație $\vec{a}$ și $\vec{b}$ și inserate una în alta.

Deplasarea relativă a acestor subrețele este descrisă cu ajutorul unui vector-bază $\vec{A}$. Numărul vectorilor-bază pentru descrierea unei rețele cristaline complexe poate fi destul de mare; se cunosc structuri cristaline pentru care numărul de atomi ce formează baza depășește 1000 (pentru unele substanțe organice biologice). Pentru a obține rețeaua cristalină, se translează de această dată întreaga bază, definită prin totalitatea vectorilor-bază.

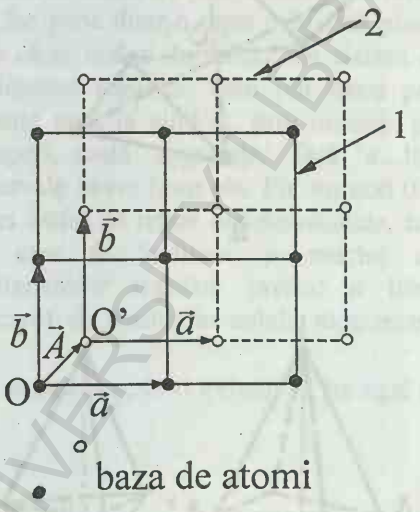


Fig. 10.4

10.1.3. Sisteme cristalografice

În afară de translație (definită prin relația 10.2), o rețea spațială se transformă în ea însăși și prin alte operații, cum ar fi rotațiile cu diferite unghiuri, inversiunea, reflexia în anumite plane (definind tipurile respective de simetrie).

Fiecare rețea posedă un *centru de simetrie*, care poate să fie orice nod al celulei primitive, sau mijlocul unei muchii, sau centrul unei fețe. De asemenea, o rețea poate avea un *plan de simetrie* (prin reflexie într-un astfel de plan, rețeaua se transformă geometric în ea însăși), sau o *axă de simetrie* (prin rotirea rețelei în jurul acestei axe se poate obține tot o transformare a rețelei în ea însăși).

Vom numi *operație de simetrie* orice deplasare care, efectuată asupra rețelei cristaline, face să se suprapună geometric elementele identice ale acesteia.

Elementele de simetrie care presupun efectuarea unei singure operații de simetrie se numesc simple (fig. 10.5), iar cele care rezultă prin combinarea a două operații simple se numesc compuse sau complexe (de exemplu: rotație+reflexie, translație+rotație ș.a.).

Centrul de simetrie (sau de inversiune), notat simbolic cu C sau T, se definește prin operația de inversiune, care constă în schimbarea semnului tuturor

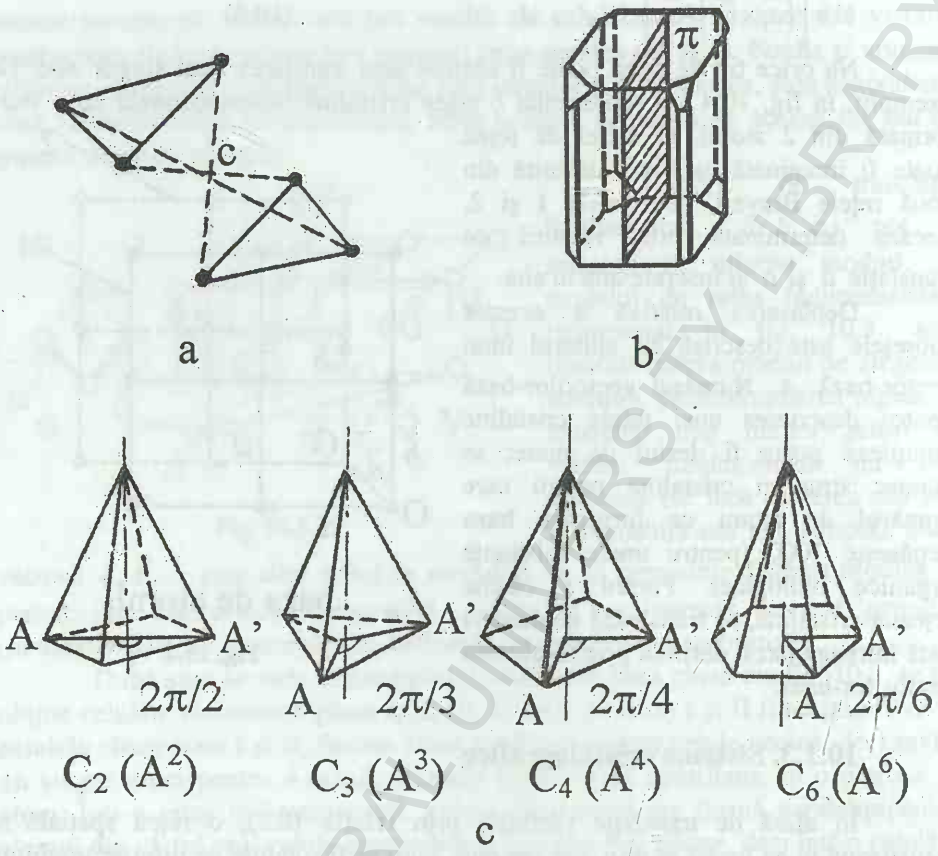


Fig. 10.5

coordonatelor unui punct în raport cu un sistem de axe de coordonate, aşa după cum se vede în schema (a) din fig. 10.5, pentru o reţea plană.

Planul de simetrie (oglindire, reflexie), notat simbolic π sau m, reprezintă un plan care împarte un cristal în două părţi identice, fiecare din cele două jumătăţi constituind imaginea celeilalte în oglindă. Elementele geometrice simetrice prin oglindire nu se pot obţine, în general, prin suprapunerea prin rotaţie (fig. 10.5, b).

O axă de simetrie (de rotaţie), notată C_n, n sau A^n, reprezintă o direcţie în jurul căreia, rotind reţeaua cu 360 °, aceasta revine de n ori într-o poziţie identică geometric cu cea iniţială; n se numeşte ordinul axei. Axele de simetrie simple sunt exemplificate schematic în fig. 10.5, c.

Un poliedru cristalin poate avea mai multe axe şi plane de simetrie şi un centru de simetrie.

BCU "LUCIAN BLAGA" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

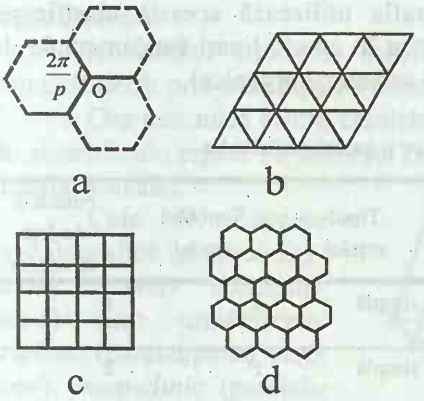


Fig. 10.6

Pentru a determina ordinul posibil al axelor de rotație sau de inversiune într-o rețea, să considerăm atomii ce ocupă un plan cristalin oarecare. Ei fac parte dintr-o rețea cristalină plană, ale cărei noduri formează un sistem de poligoane regulate, care pot trece prin rotație unul în altul și, prin urmare, pot acoperi toată suprafața, fără a lăsa intervale libere între ele. Fie un nod 0 al unei astfel de rețele bidimensionale, nod în care se întâlnesc p muchii ale poligoanelor regulate (având n laturi fiecare) ce constituie celule elementare, așa după cum se vede în fig. 10.6, a.

Unghiul $2\pi/p$ între două muchii ce se întâlnesc în 0 trebuie să fie egal cu unghiul $\pi(n\text{-}2)/n$ al poligonului regulat:

$$\frac{2\pi}{p}=\frac{\pi(n-2)}{n}. \qquad (10.4)$$

Rezolvarea ultimei ecuații pentru toate valorile numerelor întregi n și p dă ca posibile soluțiile n=3, n=4, n=6. Într-adevăr, să observăm că orice suprafață poate fi acoperită complet, fără a se lăsa spații libere numai prin triunghiuri echilaterale, prin pătrate sau prin hexagoane regulate (fig. 10.6, b-d). Nu există alte poligoane regulate cu care să se poată acoperi complet o suprafață, fără a lăsa spații neocupate.

Este de asemenea posibilă și valoarea n=2, corespunzătoare reflexiei în plan, precum și valoarea trivială n=1, corespunzătoare unui unghi de rotire 2π.

Rezultă astfel că în rețeaua cristalină pot exista numai axe de rotație de ordinul 1, 2, 3, 4 și 6, cărora le corespund, respectiv, rotații de 2π, $2\pi/2$, $2\pi/3$, $2\pi/4$ și $2\pi/6$ radiani și multipli întregi ai acestor unghiuri, numărul simetriilor posibile fiind finit. Se poate ca simetria unei rețele în ansamblul ei să fie diferită de simetria celulei elementare, așa după cum se poate observa și în exemplul din fig. 10.3, celula elementară putând fi aleasă arbitrar, în diverse moduri. De aceea, când se vorbește de simetria rețelei, se înțelege simetria rețelei înseși și nu simetria celulei ei elementare. Se poate însă găsi totdeauna o celulă primitivă care să aibă aceleași elemente de simetrie ca și rețeaua în ansamblu (cu excepția rețelei hexagonale, pentru care celula primitivă nu conține toate elementele de simetrie pe care le are rețeaua în ansamblu).

Întrucât o rețea cristalină complexă constă din mai multe rețele Bravais (ca de exemplu cea din fig. 10.4), clasificarea cristalelor se face ținând cont în primul

rând de simetria rețelei Bravais. Cristalografia utilizează această clasificare, întrucât majoritatea rețelelor reale pot fi înscrise în aceste tipuri fundamentale de rețele Bravais (fac excepție, de exemplu, unele substanțe organice).

Tabelul 10.1. Sisteme cristalografice și caracteristicile lor

Nr. crt.	Sistemul cristalografic (singonia)	Celula convențională	Tipul rețelei	Simbolul rețelei	Numărul de fețe în sistem
I	Triclinic	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	simplă	P	1
II	Monoclinic	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90°$ $\gamma = 90°$	simplă	P	2
			cu baza centrată	C	
III	Ortorombic (ortogonal)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	simplă	P	4
			cu baza centrată	C	
			cu volum centrat	I	
			cu fețe centrate	F	
IV	Romboedric (trigonal)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$ $\alpha = \beta = \gamma < 120°$	simplă	R	1
V	Pătratic (tetragonal)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$	simplă	P	2
			cu volum centrat	I	
VI	Cubic	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	simplă	P(c.s)	
			cu volum centrat	I(c.v.c)	
			cu fețe centrate	F(c.f.c)	
VII	Hexagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = 120°$; $\beta = \gamma = 90°$	simplă	P	1

În raport cu proprietățile lor de simetrie, cristalele se împart în *7 sisteme cristalografice* (*singonii* sau *clase*). În cadrul acestor singonii există *14 tipuri de celule elementare primitive*, rezultând *14 tipuri de rețele spațiale de translație* sau

rețele Bravais.

Ansamblul nodurilor echivalente ale rețelei care nu pot fi făcute să coincidă decât prin translație formează o *rețea Bravais*.

Cea mai mică dintre celulele primitive care include în ea toate elementele de simetrie ale rețelei se numește *celulă convențională* sau *paralelipiped Bravais* (celulă Bravais).

Cele 7 sisteme cristalografice (și paralelipipedul Bravais corespunzător) sunt următoarele: *triclinic* (paralelipiped oarecare), *monoclinic* (paralelipiped înclinat cu baza dreptunghi), *rombic* sau *ortogonal* (paralelipiped dreptunghic cu laturi neegale), *romboedric* sau *trigonal* (paralelipiped cu laturi egale și cu unghiuri egale dar diferite de 90°, adică cu toate fețele romburi), *pătratic* sau *tetragonal* (paralelipiped dreptunghic cu baza pătrată), *hexagonal* (paralelipiped drept cu baza romb cu unghiuri de 120 °) și *cubic* (cub). Acestea sunt prezentate sintetic în tabelul 10.1 și în fig. 10.7.

În tabel sunt indicate, de asemenea, tipurile de rețele Bravais ce aparțin celor șapte sisteme cristalografice și restricțiile ce se impun pentru parametrii de rețea, folosind notațiile din fig. 10.2.

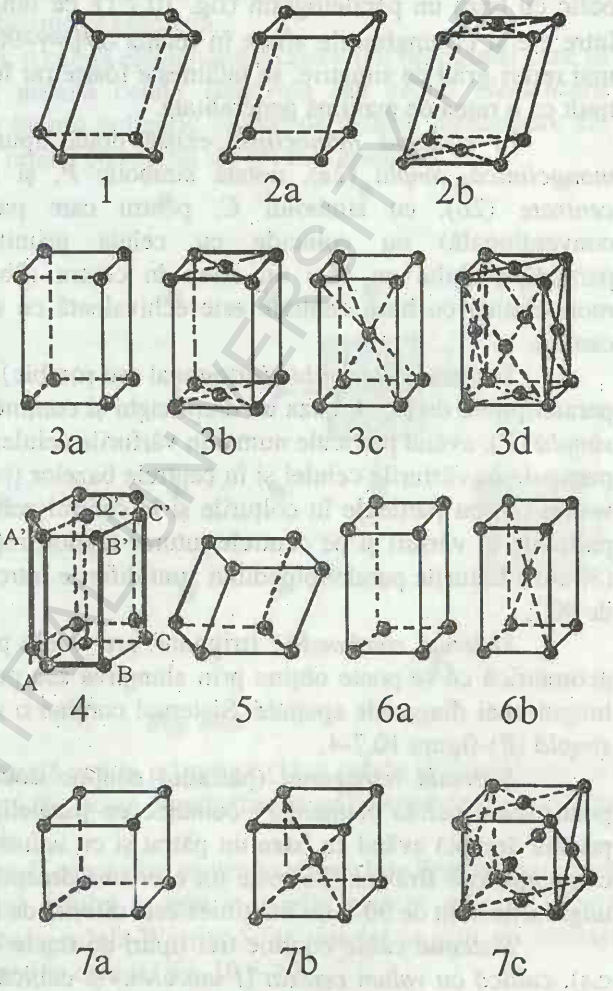


Fig. 10.7

În figura 10.7 sunt reprezentate cele 14 paralelipipede Bravais elementare. În fiecare sistem, cu excepția celui hexagonal, se arată mai întâi paralelipipedul Bravais convențional și apoi sunt reprezentate rețelele ce se obțin prin centrarea

acestuia în volum, pe baze sau pe feţele laterale. Această operaţie nu schimbă simetria reţelei, însă celulele primitive ale noii reţele nu mai coincid cu paralelipipedul Bravais şi au simetria diferită de simetria reţelei.

Sistemul triclinic este reprezentat printr-un singur tip de reţea, *reţeaua triclinică simplă*, notată simbolic cu *P*. Celula elementară este un paralelipiped oblic cu baza un paralelogram (fig. 10.7.1), cu lungimile laturilor *a*, *b*, *c* diferite între ele şi cu unghiurile aflate în relaţia $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$. Această reţea, care are cel mai redus grad de simetrie, se întâlneşte foarte rar în natură şi prezintă interes mai mult ca o reţea de maximă generalitate.

În *sistemul monoclinic* există două tipuri de reţele Bravais: reţeaua *monoclinică simplă* (2a), notată simbolic *P*, şi reţeaua *monoclinică cu baze centrate* (2b), cu simbolul *C*, pentru care parelelipipedul Bravais (celula convenţională) nu coincide cu celula primitivă. Planele de bază ale paralelipipedului au câte un atom în centru (2b). Se poate arăta că reţeaua monoclinică cu baze centrate este echivalentă cu o reţea monoclinică cu volum centrat.

Sistemul ortorombic (ortogonal sau rombic) are ca celulă convenţională un paralelipiped drept, cu baza un dreptunghi şi conţine patru tipuri de reţele Bravais: *simplă* (*P*), având particule numai în vârfurile celulei, *cu bazele centrate* (*C*), având particule în vârfurile celulei şi în centrele bazelor (pe două feţe opuse), *centrată în volum* (*I*), cu particule în colţurile şi în centrul celulei şi *centrată pe feţe* (*F*), cu particule în vârfuri şi pe centrele tuturor feţelor, reţele reprezentate în figura 10.7 (3, a-d). Laturile paralelipipedului sunt diferite între ele, însă unghiurile sunt toate de 90 °.

Sistemul romboedric (trigonal) are celula primitivă un romboedru, figură geometrică ce se poate obţine prin alungirea sau prin comprimarea unui cub de-a lungul unei diagonale spaţiale. Sistemul conţine o singură reţea Bravais-*trigonală simplă* (*R*)-figura 10.7-4.

Sistemul tetragonal (pătratic) conţine două tipuri de reţea: *simplă* (*P*), pentru care celula elementară coincide cu paralelipipedul Bravais (5a) şi este o prismă dreaptă având ca baze un pătrat şi cu *volum centrat* (*I*), pentru care celula convenţională Bravais (5b) este tot o prismă dreaptă, dar centrată în volum. Toate unghiurile sunt de 90 °, iar înălţimea este diferită de latura pătratului de bază.

Sistemul cubic conţine trei tipuri de reţele Bravais: cubică simplă (*P* sau c.s), *cubică cu volum centrat* (*I* sau c.v.c) şi cubică centrată pe feţe (*F* sau c.f.c), reprezentate în figura 10-7 (6, a-c).

Pentru reţeaua cubică simplă, celula convenţională este şi celulă primitivă, întrucât conţine doar un atom (fiecare din cele 8 particule din vârfurile cubului aparţine la opt celule). Reţelele de tipul *I* conţin două particule: una corespunzătoare vârfurilor celulei şi o particulă în centru. Ţinând cont că o faţă este

comună la două celule vecine, rețelele de tipul *C* și *F* vor conține 8·(1/8)+2·(1/2)=2 particule și respectiv 8·(1/8)+6·(1/2)=4 particule.

Sistemul hexagonal conține un singur tip de rețea, notată cu *P*, a cărei celulă convențională este o prismă hexagonală dreaptă. Celula primitivă este o prismă dreaptă (notată OABCO'A'B'C' în fig. 10.7.4), având drept bază un romb cu unghiurile de 60 ° și 120 °. Celula primitivă astfel aleasă are simetria rețelei Bravais, trei celule constituind prisma hexagonală.

Se poate construi, totuși, o celulă elementară a cristalului hexagonal care să aibă simetria rețelei Bravais, numită *celulă simetrică* sau *celulă elementară Wigner-Seitz*. Ea reprezintă un volum poliedric limitat de planele mediatoare ale segmentelor ce unesc un nod al rețelei cu vecinii săi cei mai apropiați.

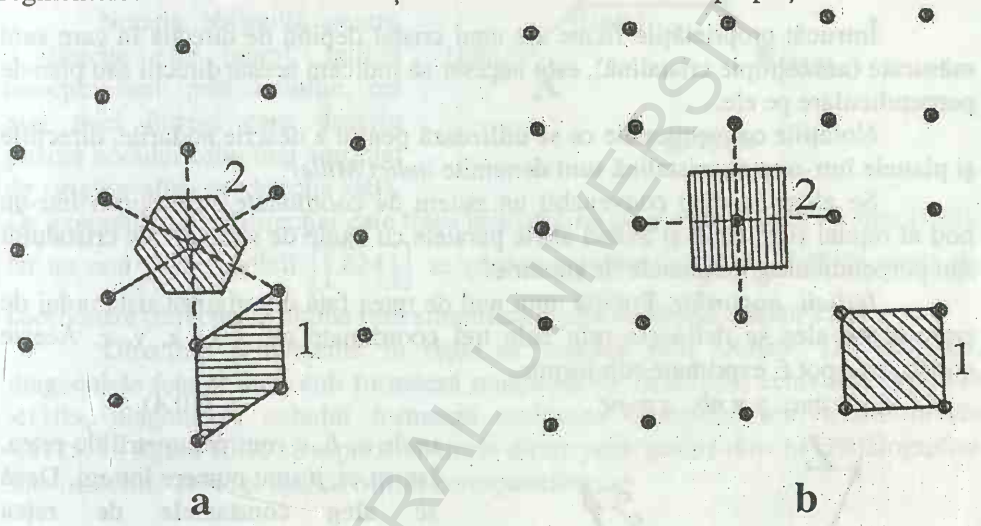


Fig. 10.8

În fig.10.8 (a) se reprezintă celula primitivă (1) și celula Wigner-Seitz (2) ale unei rețele hexagonale plane. Se poate demonstra că ariile suprafețelor acestor celule bidimensionale sunt egale.

Celule Wigner-Seitz pot fi construite pentru toate rețelele Bravais, volumul acestora fiind egal cu volumul celulei primitive. Astfel, pentru rețeaua cubică simplă având constanta de rețea *a*, celula Wigner-Seitz este tot un cub, cu aceeași muchie *a* și conține un singur nod în centru (fig. 10.8, b).

În general, simetria totală a unei rețele cristaline, adică simetria de poziție a atomilor ce compun rețeaua respectivă, implică combinarea simetriei de translație cu celelalte elemente de simetrie legate de rotații și de reflexii. Ansamblul tuturor elementelor de simetrie pe care le posedă o anumită rețea cristalină alcătuiește *grupul spațial* al acelei rețele.

Pentru a indica grupul spaţial al unei reţele cristaline se indică reţeaua Bravais şi elementele de simetrie legate de rotaţii şi reflexii, adică poziţia planelor şi axelor de simetrie.

Deducerea matematică a combinaţiilor posibile ale elementelor de simetrie compatibile cu o anumită reţea a fost făcută de E. S. Fedorov (1890), Schoenfliess, Bralow. S-a demonstrat astfel că există *230 grupuri spaţiale*, repartizate în *32 clase cristaline* sau *grupuri punctuale*, ce fac parte din cele *7 singonii* (sau sisteme de simetrie) menţionate în tabelul 10.1.

10.1.4. Direcţii şi plane cristaline în reţele Bravais

Întrucât proprietăţile fizice ale unui cristal depind de direcţia în care sunt măsurate (anizotropie cristalină), este necesar să indicăm aceste direcţii sau planele perpendiculare pe ele.

Notaţiile convenţionale ce se utilizează pentru a descrie nodurile, direcţiile şi planele într-o reţea cristalină sunt denumite *indici Miller*.

Se alege în mod convenabil un sistem de coordonate cu originea într-un nod al reţelei (fig. 10.9) şi având axele paralele cu axele de simetrie ale cristalului sau perpendiculare pe planele de simetrie.

Indicii nodurilor. Poziţia unui nod de reţea faţă de originea sistemului de coordonate ales se defineşte prin cele trei coordonate ale sale: x, y, z. Aceste coordonate pot fi exprimate sub forma:

$$x = ma,\quad y = nb,\quad z = pc, \tag{10.4}$$

unde a, b, c sunt parametrii de reţea, iar m, n, p sunt numere întregi. Dacă se aleg constantele de reţea (parametrii de reţea) ca unităţi de măsură pentru cele trei axe, atunci coordonatele unui nod se scriu sub forma [[*mnp*]]. Aceste numere se numesc *indicii Miller ai nodului*. Pentru un indice negativ, semnul minus se scrie deasupra indicelui. De exemplu, pentru un nod ce are coordonatele $x=a$, $y=-2b$, $z=-4c$, indicii se scriu sub forma $\left[\left[1\ \bar{2}\ \bar{4}\right]\right]$.

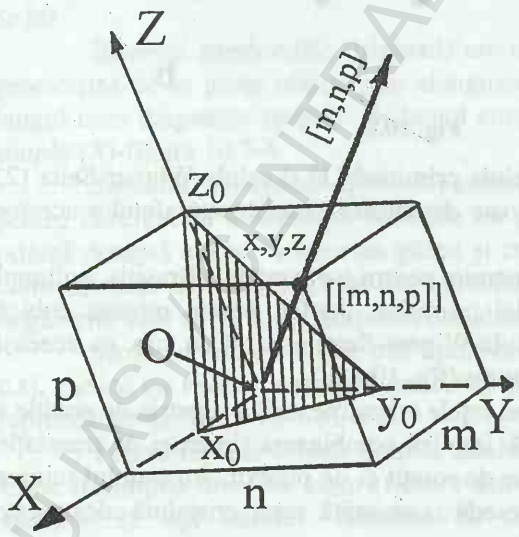


Fig. 10.9

Indicii direcţiilor. În general, o direcţie în spaţiu poate fi definită prin proiecţiile, pe cele trei axe, ale unui vector oarecare paralel cu ea. O

direcție cristalină este determinată de o dreaptă ce conține cel puțin două noduri ale rețelei. De obicei, se duce o dreaptă ce trece prin origine; poziția acesteia este definită unic prin indicii nodului cel mai apropiat de origine situat pe direcția respectivă. Deci indicii acestui nod sunt în același timp și indicii direcției.

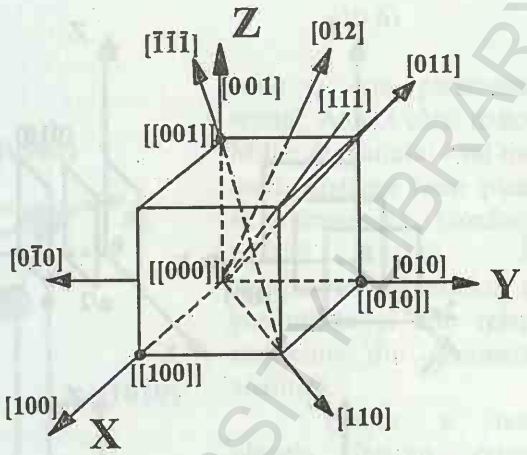


Fig. 10.10

Notația obișnuită pentru o direcție este [*mnp*]. Indicii direcției sunt, prin definiție, cei mai mici întregi care descriu poziția nodului celui mai apropiat de origine aflat pe direcția dată. De exemplu, indicii direcției care trece prin origine și prin nodul [[253]] sunt [253], iar un nod având indicii $\left[\left[\bar{4}24\right]\right]$ se găsește pe direcția $\left[\bar{2}12\right]$ față de axele de coordonate (direcția se obține prin simplificare prin divizorul comun 2).

Direcțiile echivalente în rețea se notează prin <*mnp*>. De exemplu, diagonalele fețelor unui cub formează mulțimea de 24 direcții echivalente, notate <110>, diagonalele cubului formează mulțimea direcțiilor echivalente notate <111>. În figura 10.10 se reprezintă unele dintre principalele direcții cristalografice într-un cristal cubic și indicii Miller corespunzători.

Indexarea planelor

Poziția unui plan se definește prin valorile coordonatelor punctelor de intersecție cu cele trei axe cristalografice. De exemplu, fie ca planul cristalin să intersecteze axele în punctele de coordonate x_0, y_0, z_0, măsurate în unități de constantă de rețea pe direcțiile respective (fig. 10.9). Cele mai mici numere întregi h, k, l, care se găsesc între ele în același raport ca și mărimile $1/x_0$, $1/y_0$, $1/z_0$, poartă numele de *indici Miller ai planului* considerat; este deci îndeplinită condiția:

$$h:k:l=\frac{1}{x_0}:\frac{1}{y_0}:\frac{1}{z_0}. \qquad (10.5)$$

Dacă planul nu intersectează una din axe, fiind paralel cu ea, atunci indicele Miller respectiv va fi zero (de exemplu, pentru un plan paralel cu axa *OX*, avem $x_0=\infty$ și $h=0$). Planul caracterizat de indicii Miller h, k, l se notează (h, k, l).

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

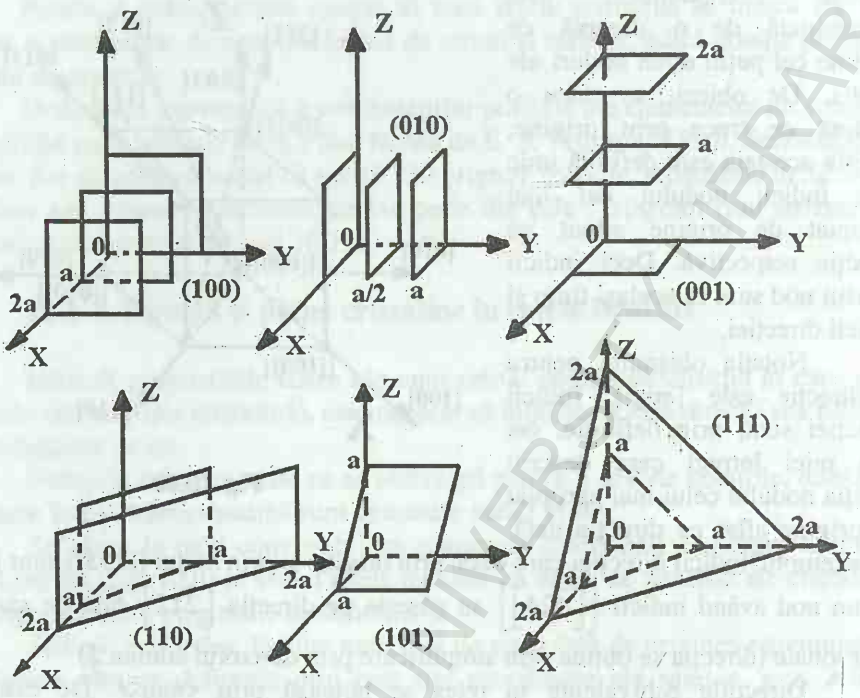


Fig. 10.11

Să determinăm, de exemplu, indicii Miller ai planului pentru care x_0=2, y_0=1, z_0=4. Se iau inversele acestor mărimi: 1/2, 1/1, 1/4, se aduc la acelaşi numitor: 2/4, 4/4, 1/4. Rezultă condiţia:

$$h:k:l=\frac{2}{2}:\frac{4}{4}:\frac{1}{4}=2:4:1,$$

adică h=2, k=4, l=1 şi planul se notează (2, 4, 1).

Dacă intersecţiile unui alt plan cu axele sunt x_0=-1/3, y_0=1, z_0=∞, rezultă $1/x_0$=-3, $1/y_0$=1, $1/z_0$=0; numerele -3, 1, 0 sunt întregi şi nu admit divizor comun, deci vom avea h: k: l=-3: 1: 0 şi planul se notează $(\bar{3}10)$.

În figura 10.11 se exemplifică notarea diverselor plane cristaline într-o reţea Bravais cubică.

Se observă că planele cristaline paralele între ele au aceiaşi indici Miller. Indicii Miller (*hkl*) descriu o întreagă familie de plane cristaline paralele între ele, familie care va cuprinde toate nodurile reţelei. Se poate demonstra uşor că, într-un cristal cubic, distanţele dintre planele alăturate ce fac parte dintr-o familie dată pot fi exprimate sub forma

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}, \qquad (10.6)$$

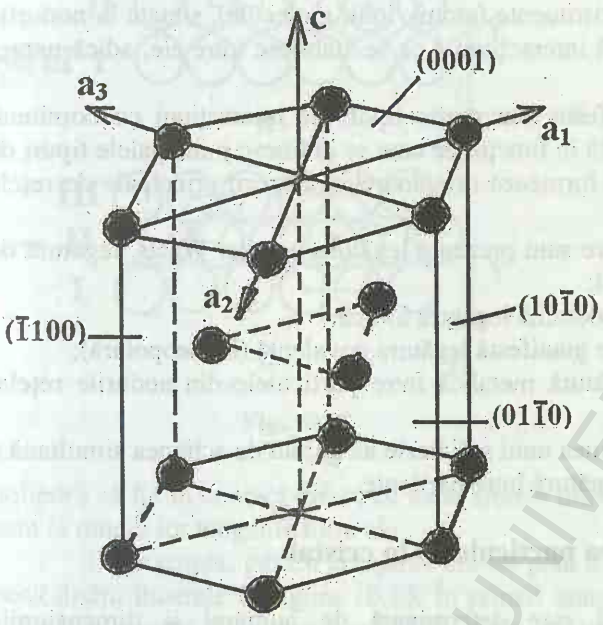


Fig. 10.12

unde a este parametrul reţelei. Atunci când indicii Miller ai planului sunt mai mari, distanţa între plane se micşorează (conform relaţiei 10.6). În exprimarea distanţelor se pot utiliza şi alte relaţii cunoscute din geometria analitică.

Pentru a nota planele într-un cristal hexagonal, se foloseşte de obicei un sistem de referinţă cu patru axe de coordonate, aşa după cum se exemplifică în figura 10.12. Trei axe (a_1, a_2, a_3), formând între ele unghiuri de 120 °, fac parte din baza prismei hexagonale (fig. 10.12), iar cea de a patra axă (c) este perpendiculară pe planul bazei. Fiecare plan cristalografic se notează prin patru indici Miller (h, k, i, l), numiţi *indici Miller hexagonali*, exprimaţi în unităţi de constantă de reţea (a pentru axele a_1, a_2, a_3 şi c pentru axa c), aplicându-se aceleaşi reguli prezentate mai înainte pentru reţeaua cubică.

10.1.5. Legătura cristalină. Tipuri de legături

Substanţele pot exista în stare solidă numai datorită faptului că între particulele componente, atunci când acestea sunt suficient de apropiate între ele, se stabilesc forţe de interacţiune. Structura stabilă a solidului este asigurată de existenţa celor două tipuri de forţe de interacţiune: de atracţie, pentru a preveni îndepărtarea particulelor una de alta, şi de repulsie, pentru a nu permite particulelor să fuzioneze.

Legătura cristalină (coeziunea solidelor) se realizează, în general, prin atracţia electrostatică dintre electroni (cu sarcina negativă) şi nucleele atomice (cu sarcină pozitivă), concomitent cu respingerea electrostatică dintre electroni sau

dintre nuclee şi cu interacţiunea dintre spini, de natură cuantică. Forţele magnetice au doar un efect slab asupra legăturii cristaline, iar cele gravitaţionale sunt neglijabile (de cca 10^{30} ori mai mici decât forţele electrostatice).

Natura particulelor constituente (atomi, ioni, molecule), situate în nodurile reţelei cristaline, condiţionează interacţiunile ce se stabilesc între ele, adică natura legăturii cristaline.

Într-un solid se manifestă mai multe tipuri de interacţiuni concomitent, totuşi există câteva cazuri limită în funcţie de care se definesc principalele tipuri de legături cristaline, din care se formează următoarele categorii principale de reţele cristaline:

1. *reţele moleculare*, în care sunt prezente legătura van der Waals, legătura de hidrogen şi legătura dipol-dipol;
2. *reţele ionice*, în care predomină legătura ionică;
3. *reţele atomice*, în care se manifestă legătura covalentă (homeopolară);
4. *reţele metalice*, cu legătură metalică între particulele din nodurile reţelei cristaline.

În multe cazuri, coeziunea unui solid este asigurată de acţiunea simultană a mai multor tipuri de forţe de legătură între particule.

10.1.6. Împachetarea particulelor în cristal

Structura unui cristal este determinată de numărul şi dimensiunile particulelor din celula elementară, de natura acestora şi de natura legăturilor chimice, a interacţiunilor ce se stabilesc între ele.

Făcând abstracţie de existenţa interacţiunilor între particule, ce vor fi tratate în paragraful 10.2, ne putem imagina o particulă situată într-un nod de reţea, printr-un model geometric simplu: acela al unei sfere rigide cu volum determinat. Admiţând ipoteza că structurile cristaline simple sunt redate în primă aproximaţie prin modelul sferelor rigide, în care în nodurile reţelei cristaline se găsesc particule sferice tangente între ele, astfel încât distanţa dintre centrele de masă ale particulelor nodale este egală cu suma razelor sferelor tangente, se obţine o destul de bună concordanţă între acest model şi determinările experimentale privind razele atomice şi ionice (în special pentru reţele moleculare şi ionice).

Reprezentarea particulelor din nodurile unei reţele cristaline prin sfere rigide cu o dimensiune constantă şi caracteristică elementului respectiv, deşi nu reflectă complexitatea structurii solidelor, redă totuşi corect un fapt important: cristalele se formează ţinând cont de factori geometrici, după principiul celei mai compacte împachetări a unor sfere rigide. Măsura gradului de compactitate se apreciază prin *coeficientul de compactitate*, egal cu raportul dintre volumul particulelor din reţea şi volumul total al reţelei.

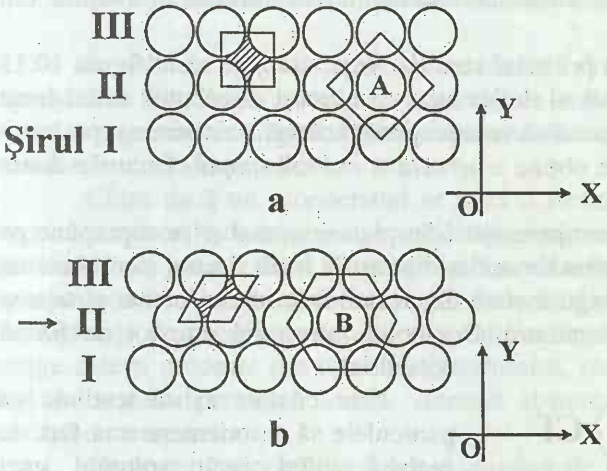


Fig. 10.13

Dacă ne imaginăm particulele din nodurile cristalului ca pe nişte "bile de biliard", ne putem da seama uşor că stabilitatea geometrică a unei construcţii din astfel de bile se poate obţine numai cu condiţia aşezării lor compacte, orice gol prea mare între sfere ducând la "dărâmarea" edificiului.

Dispunerea compactă presupune ca toate sferele dintr-un plan oarecare să fie în contact între ele, adică sfera situată în centrul unui poliedru să fie în contact direct cu toate sferele din vârfurile acestui poliedru, care sunt la rândul lor tangente între ele.

De exemplu, pentru aranjarea într-un plan a unor sfere identice există două posibilităţi, ilustrate în figura 10.13. În primul aranjament (*a*), o sferă oarecare A are patru puncte de contact cu patru vecini. Între sferele din diferite şiruri se formează goluri de formă pătratică. Dacă se unesc între ele centrele sferelor vecine, se obţine celula elementară pentru aranjamentul *a*, ce conţine câte o pătrime din fiecare sferă din cele patru sfere vecine, tangente între ele; deci revine o particulă pe celulă. Translaţia celulei elementare în cele două direcţii *OX*, *OY* ale planului permite obţinerea întregii structuri a planului cristalin.

Dacă deplasăm spre dreapta şirul al doilea de sfere, cu o distanţă egală cu raza unei sfere, se obţine aranjamentul reprezentat în figura 10.13 (b), în care o sferă B vine în contact cu 6 vecini şi golurile dintre sfere sunt triunghiulare. Celula elementară este un romb format din două triunghiuri alăturate. Fiecare vârf al rombului este comun la patru romburi, deci un romb conţine o sferă întreagă, constituind o celulă primitivă.

Aranjamentul *b* este mai compact decât *a*, întrucât aria suprafeţei a două goluri triunghiulare este mai mică decât aceea a golului pătratic dintre sferele din aranjamentul plan *a* (interstiţiile triunghiulare sunt de două ori mai numeroase decât cele pătratice).

Dacă se suprapun peste aceste structuri plane, pe verticală, în diferite moduri, aranjamente de tip *a* sau *b*, se obţin structuri spaţiale. Pentru a obţine o reţea cristalină, este necesar ca, după un număr oarecare de straturi, poziţia sferelor în strat să se repete. De exemplu, dacă stratul al 8-lea este identic cu primul, al

9-lea cu al doilea ş.a.m.d., aceasta înseamnă că celula este formată în înălţime din şapte straturi.

În cazul când deasupra primului strat de sfere, aranjate ca în figura 10.13 (a), se suprapune pe verticală un al doilea strat cu aceeaşi distribuţie, astfel încât proiecţiile sferelor pe plan orizontal să se suprapună, această succesiune repetându-se şi la straturile următoare, se obţine o *structură cubică simplă*. Golurile dintre sfere sunt octaedrice.

Dacă se pleacă de la aranjamentul *b* în plan orizontal şi se suprapune pe verticală un strat cu un aranjament de acelaşi tip, astfel încât fiecare sferă dintr-un strat să se sprijine pe câte o singură sferă din stratul inferior, se obţine *structura hexagonală simplă* (cu baze centrate). Domeniul interstiţial este tot de formă octaedrică.

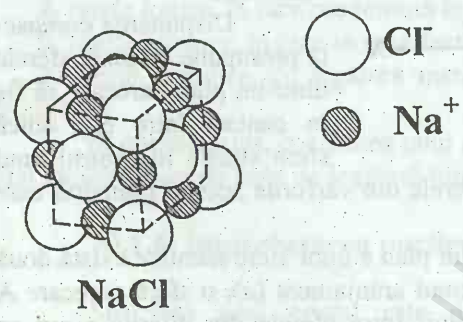


Fig. 10.14

În cristale există tendinţa ca particulele să se orienteze una faţă de cealaltă astfel încât volumul unei celule elementare să fie minim, adică împachetarea să fie cât mai compactă. De exemplu, în cristalele de clorură de sodiu se formează o structură compactă din trei straturi alcătuite din ioni de Cl (sfere albe în figura 10.14) şi ioni de Na (sfere negre), care ocupă compact spaţiul. Fiecare atom de Na este înconjurat de 6 atomi de Cl (cifra de coordinaţie 6 în structura c.v.c).

Modelul împachetării compacte a sferelor rigide are semnificaţie fizică în simetria sferică a norului de electroni din jurul particulelor. Aproximarea unei particule nodale printr-o sferă rigidă este cu atât mai apropiată de realitate, cu cât este mai ridicată simetria distribuţiei de sarcină din jurul ei şi aceasta se realizează cu atât mai mult, cu cât este mai mare cifra de coordinaţie. În ipoteza sferelor rigide, razele particulelor vor depinde de cifra de coordinaţie.

Reprezentarea particulelor unui cristal sub formă sferică are semnificaţie fizică reală în cazul cristalelor ionice şi al celor moleculare. O astfel de reprezentare este mai puţin semnificativă în cazul cristalelor covalente (în care atomii sunt foarte apropiaţi unul de altul, având regiuni în care se mişcă în comun electronii din legăturile homeopolare), precum şi în cazul cristalelor metalice (în care electronii de valenţă formează aşa-numitul "gaz" electronic, comun întregii reţele).

10.1.7. Solide reale. Defecte cristaline

În solidele cristaline reale nu se observă ordinea perfectă şi periodicitatea riguroasă a dispunerii atomilor, caracteristice solidului ideal. Modelul solidului ideal, cu geometrie rigidă, bine determinată, reprezintă un model limită al structurilor cristaline reale.

Chiar dacă un monocristal ar avea o structură regulată perfectă, agitaţia termică conduce la distrugerea periodicităţii riguroase a reţelei, datorită oscilaţiilor particulelor în jurul poziţiei de echilibru din nodurile reţelei cristaline. Mişcarea de agitaţie termică fiind dezordonată, la un moment dat atomii nu se găsesc la aceeaşi distanţă faţă de poziţia de echilibru şi, cum aplitudinea oscilaţiilor termice poate atinge câteva procente din distanţa interatomică, rezultă o abatere destul de mare faţă de reţeaua periodică ideală. Această abatere de la periodicitatea perfectă variază cu temperatura.

De aceea, proprietăţile fizice şi chimice ale solidelor depind într-o anumită măsură de temperatură. Numai la 0 K un cristal poate să devină perfect ordonat, particulele sale încetând să oscileze în jurul poziţiilor de echilibru din nodurile reţelei. Starea de echilibru perfect devine posibilă la temperatura 0 K, dar numai în cazul în care cristalul nu prezintă defecte cristaline.

Prin *defecte de structură* sau *defecte cristaline* vom înţelege toate abaterile de la structura ideală, dedusă din ipoteze strict geometrice.

Aceste defecte, care nu se reduc odată cu scăderea agitaţiei termice, sunt practic inevitabile, ele influenţează proprietăţile cristalelor.

Defectele de structură (după Kleber) pot fi:

- defecte macroscopice, cu dimensiunile liniare de peste 10^{-3} cm, incluzând defecte grosolane ale materialelor, fisuri, incluziuni;
- defecte microscopice (între 10^{-5} şi 10^{-3} cm), ce se pot pune în evidenţă prin microscopie optică obişnuită şi
- defecte submicroscopice, cu dimensiuni liniare sub 10^{-5} cm, ce pot fi evidenţiate prin ultramicroscopie sau pe cale roentgenografică.

După geometria lor, defectele cristaline se împart în:

- defecte punctiforme sau defecte de structură de dimensiune zero (vacanţe reticulare, atomi în interstiţii, atomi în locuri greşite, impurităţi), reprezentând domenii din monocristal cu defecte de dimensiuni atomice;
- defecte liniare (dislocaţii sau defecte unidimensionale);
- defecte superficiale (bidimensionale), reprezentând domenii de pe suprafaţa monocristalelor sau a granulelor cristaline unde structura este defectă, domenii având grosimea de dimensiune atomică;
- defecte de volum (fisuri, incluziuni ale altor faze).

În rețelele cristaline unele particule pot părăsi pozițiile din nodurile rețelei, caracterizate prin valori minime ale energiei potențiale, dând naștere la două tipuri de *defecte punctiforme*: defecte de tip Schottky și defecte de tip Frenkel.

Defectele de tip Schottky sunt constituite din noduri neocupate ale rețelei, numite vacanțe sau goluri. Uneori acestea se marchează grafic prin pătrate așa ca în rețeaua plană din fig. 10.15, a. Absența atomilor din unele noduri ale rețelei conduce la deplasarea atomilor vecini din pozițiile lor normale, producând o perturbare pronunțată a structurii regulate a rețelei în vecinătatea unui loc vacant.

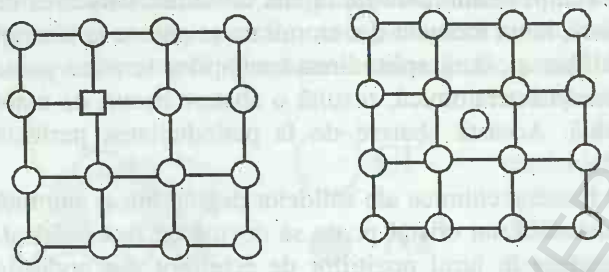


Fig. 10.15

Defecte de tip Schottky pot lua naștere de exemplu prin deplasarea unor particule (atomi, ioni, molecule) din pozițiile nodale spre suprafața cristalelor, printr-un fenomen de evaporare internă, cu absorbție de energie termică.

Defectele de tip Frenkel sunt constituite din particule deplasate din pozițiile lor nodale normale, în poziții interstițiale (fig. 10.15, b).

În acest fel se pot forma defecte punctiforme pereche "gol-interstițial", care perturbă regularitatea structurii rețelei. Aceste defecte se întâlnesc frecvent în cristalele ionice.

Un alt tip de defecte punctiforme prezente în structura cristalelor reale îl constituie impuritățile. Metodele moderne de obținere a monocristalelor nu permit obținerea acestora în stare absolut pură; chiar cele mai pure materiale conțin până la 10^{-9} procente de impurități, ceea ce corespunde unei concentrații de aproximativ 10^{17} atomi de impuritate pentru 1 m^3 de material.

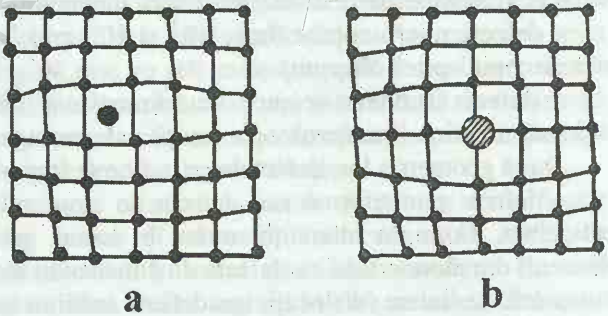


Fig. 10.16

Atomii de impuritate pot ocupa poziții interstițiale, între atomii cristalului, formând *impurități interstițiale* (fig. 10.16, a) sau pot să substituie unii atomi din nodurile rețelei cristaline, formând *impurități de substituție* (fig. 10.16, b).

Datorită naturii fizice diferite şi a diferenţei de dimensiuni ale atomilor de impuritate faţă de atomii cristalului respectiv, prezenţa impurităţilor conduce la deformarea reţelei cristaline. Caracteristic pentru defectele punctiforme este faptul că ele distrug doar ordinea locală a cristalelor, neafectând ordinea la distanţă.

Defectele de structură conduc uneori la transformări puternice ale proprietăţilor chimice, optice, electrice, magnetice şi mecanice ale cristalelor. Astfel, un monocristal de siliciu perfect pur ar trebui să aibă o rezistivitate calculată de ordinul a 2000 Ω·m, în timp ce, dacă el conţine impurităţi active într-o concentraţie de numai 10^{-9} procente, rezistivitatea devine de câteva unităţi.

Un alt exemplu îl constituie germaniul care se comportă ca un metal atunci când este tehnic pur, având rezistivitatea de acelaşi ordin de mărime ca şi metalele; numai prin utilizarea unor metode foarte perfecţionate de preparare, care permit obţinerea unor probe de Ge cu concentraţii de impurităţi de 10^{-7}-10^{-8} procente, acesta se comportă ca un semiconductor tipic.

Unele fenomene fizice, cum ar fi conductibilitatea ionică şi fenomenul de difuzie în solide, pot fi explicate numai dacă se ţine cont de existenţa defectelor de structură. În cazul semiconductorilor, proprietăţile materialului sunt determinate în mare măsură tocmai prin prezenţa impurităţilor şi vacanţelor. Puritatea materialelor prezintă o importanţă deosebită în microelectronică şi în alte ramuri industriale în care se utilizează materiale cristaline în stare ultrapură sau cu puritate controlată. Aceste materiale sunt nu numai foarte greu de produs, dar şi foarte greu de menţinut în această stare.

Printre defectele geometrice de structură cristalină se numără şi defectele liniare sau dislocaţiile.

Dislocaţiile reprezintă perturbaţii ale distribuţiei regulate a planelor cristaline. Ele pot fi de două feluri: liniare (sau marginale) şi elicoidale.

O dislocaţie liniară poate fi reprezentată ca fiind produsă prin introducerea unui plan atomic suplimentar într-o porţiune a cristalului (în cea superioară în figura 10.17, a). Acest plan atomic suplimentar, AA', perpendicular pe secţiunea din cristal figurată în desen, produce distorsiuni în reţea, atomii din partea de sus a cristalului fiind comprimaţi, iar cei din partea de jos fiind extinşi. Regiunea de perturbare puternică a regularităţii cristalului nu depăşeşte, în general, câteva distanţe interatomice. Lucrurile se petrec ca şi cum partea superioară a cristalului, figurată începând de la marginea acestuia în figura 10.17 (b), este deplasată spre stânga prin alunecare de-a lungul planului ABCD, partea de jos a cristalului rămânând nedeplasată. Frontiera dintre cele două regiuni se numeşte *dislocaţie*, linia AD fiind linia de dislocaţie marginală ce se întinde indefinit în planul de alunecare ABCD.

Dislocaţia elicoidală (fig. 10.18) se formează ca rezultat al deplasării a două semiplane atomice, unul faţă de celălalt, cu o perioadă de reţea, începând de la o linie oarecare (de exemplu AD, în figura 10.17). Ne imaginăm producerea

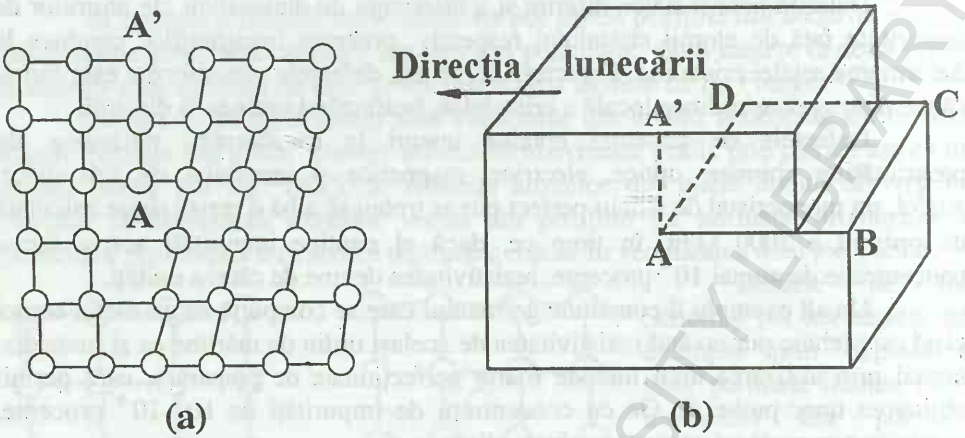


Fig. 10.17

acestui tip de dislocație prin secționarea parțială a cristalului din figura 10.17 (b) prin tăiere în planul ABCD şi deplasarea în sus, prin forfecare, a porțiunii din stânga. O dislocație elicoidală poate fi considerată ca fiind o aranjare elicoidală a planelor reticulare, astfel încât planele cristaline se schimbă atunci când înconjurăm complet linia de dislocație AD.

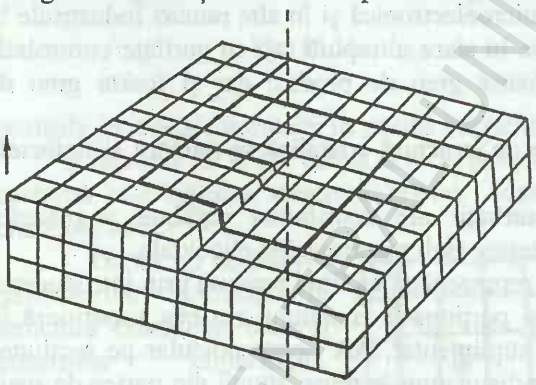


Fig. 10.18

La o dislocație elicoidală (fig. 10.18), linia de dislocație şi direcția de lunecare sunt paralele, în timp ce la o dislocație liniară acestea sunt perpendiculare între ele.

Dislocațiile influențează foarte mult proprietățile mecanice ale solidelor, în special plasticitatea. Prezența dislocațiilor conduce la micşorarea rezistenței mecanice a solidelor. De asemenea, formarea dislocațiilor exercită o foarte mare influență în procesul de creştere a cristalelor.

Numărul dislocațiilor este foarte mare chiar în cristalele de bună calitate, putând creşte în urma unor solicitări mecanice. Densitatea dislocațiilor, reprezentând numărul liniilor de dislocație care intersectează suprafața cu aria de o unitate dintr-un cristal, variază în limite largi: de la 10^2-10^3 dislocații/cm^2 în monocristalele semiconductoare, la 10^6 dislocații/cm^2 în monocristalele metalice, până la 10^{12} dislocații/cm^2 în cristalele metalice puternic deformate.

Densitatea dislocațiilor se pune în evidență experimental prin microscopie electronică, prin reflexia radiațiilor X, dar şi prin microscopie optică, după o corodare chimică adecvată a probelor.

Dislocațiile sunt în general distribuite la întâmplare în cristal. Uneori se pot reuni între ele, formând un perete de dislocații. Acesta este un *defect bidimensional*, constituind interfața de separare între două domenii cristaline diferite (sau macle, cristalite) în care rețeaua cristalină diferă ca orientare.

Cristalele reale au o structură "de mozaic", fiind formate din blocuri cu rețele cristaline regulate care sunt numai aproximativ paralele între ele. Dimensiunile blocurilor variază de la 10^{-6} m la 10^{-8} m, iar unghiurile între ele, de la câteva secunde până la zeci de minute. Din cauza orientării diferite a blocurilor adiacente, există un strat de tranziție între ele, în care rețeaua îşi schimbă gradat orientarea. Într-un astfel de strat, rețeaua este deformată în comparație cu cea a unui cristal ideal.

Suprafețele care separă două părți ale cristalului cu orientări diferite constituie defecte de suprafață (bidimensionale). Suprafața însăşi a cristalului constituie un astfel de defect.

Deformările rețelei cristaline sunt şi mai mari în apropierea frontierelor între cristalite (granule sau grăunți cristalini) într-un policristal, întrucât orientarea acestora poate să difere cu zeci de grade.

Frontierele între grăunții cristalini şi între blocurile structurii de mozaic poartă un exces de energie liberă, ceea ce creşte viteza de desfăşurare a unor fenomene ca reacțiile chimice, difuzia, transformările polimorfice.

În solide există şi defecte tridimensionale, reprezentate de pori, fisuri, incluziuni ale altor faze cristaline.

Deşi numărul defectelor de structură în solide este foarte mare, totuşi numărul particulelor aşezate corect în rețea între două defecte de structură este cu mult mai mare, ordinea de rază lungă păstrându-se în solidele cristaline, aşa după cum indică observațiile experimentale ale structurii cristaline.

10.1.8. Studiul experimental al structurii cristaline

Structura cristalină a substanțelor poate fi investigată experimental prin:
- analiză structurală cu radiații X (prin difracția radiațiilor X de către cristale),
- difracția neutronilor (neutronografie),
- difracția electronilor (electronografie).

Prezentarea detaliată a acestor metode iese din cadrul obiectivelor lucrării de față. Aici ne vom referi sumar numai la prima dintre metode.

Un cristal se comportă ca o rețea de difracție tridimensională. Pentru a se produce difracția, este necesar ca lungimea de undă a radiației respective să fie de același ordin de mărime cu distanța interatomică (constanta rețelei de difracție).

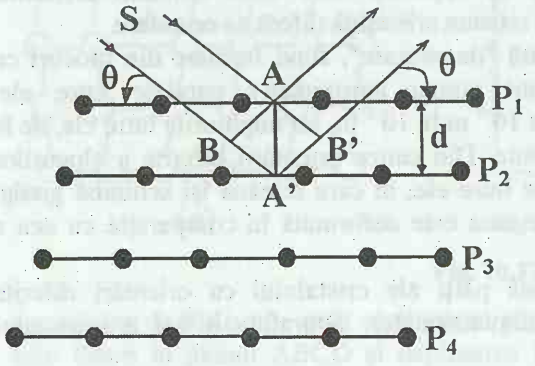


Fig. 10.19

Să reprezentăm un cristal prin succesiunea de plane reticulare P_1, P_2, P_3,..., separate între ele prin distanța d, așa ca în figura 10.19.

Presupunem că un fascicul paralel de raze X cade pe cristal sub un unghi θ măsurat față de planul reticular (fig. 10.19). Razele incidente SA, SA' sunt difractate pe plane reticulare consecutive.

Pentru a obține un maxim de difracție, este necesar ca diferența de drum să fie egală cu un număr întreg, n, de lungimi de undă λ:

$$BA' + A'B' = n\lambda \qquad (10.7)$$

și exprimând diferența de drum din considerente geometrice, $BA'=A'B'=d\cdot\sin\theta$, obținem condiția:

$$2d\sin\theta = n\lambda\,,\ (n=1, 2, 3,\ldots) \qquad (10.8)$$

care poartă numele de *relația lui Bragg*.

Interferența constructivă a radiațiilor X reflectate de planele reticulare succesive, adică realizarea imaginii ca urmare a difracției pe centrii atomici, se obține numai dacă este respectată condiția (10.8).

Numărul n poartă numele de ordinul reflexiei, iar unghiurile θ pentru care au loc reflexii se numesc *unghiuri Bragg*.

Planele pe care se realizează reflexia radiației X nu reprezintă planele superficiale ce mărginesc proba cristalină respectivă, deoarece radiațiile pătrund în interiorul cristalului.

Ținând cont că distanțele interatomice în cristale sunt de ordinul 10^{-8} cm, rezultă că, pentru a fi îndeplinită condiția Bragg, trebuie ca lungimea de undă să îndeplinească condiția $\lambda \leq 2d/n$, adică să aibă valori $\lambda \leq 10^{-8}$ cm. De aceea, în analiza structurală pot fi utilizate radiațiile X, electronii și neutronii de anumite energii.

Radiațiile X pătrund în solide și sunt împrăștiate de electronii păturilor atomilor conținuți în planele cristaline. Din acest motiv, se obțin rezultate mai bune când se studiază difracția de radiații X la elementele mai grele, cu electroni mai

mulți. Prin difracție de radiații X pot fi determinate: tipul structurii cristaline, fazele cristaline, distanțele între planele cristaline, constantele rețelei, mărimea și orientarea cristalitelor în materiale policristaline etc.

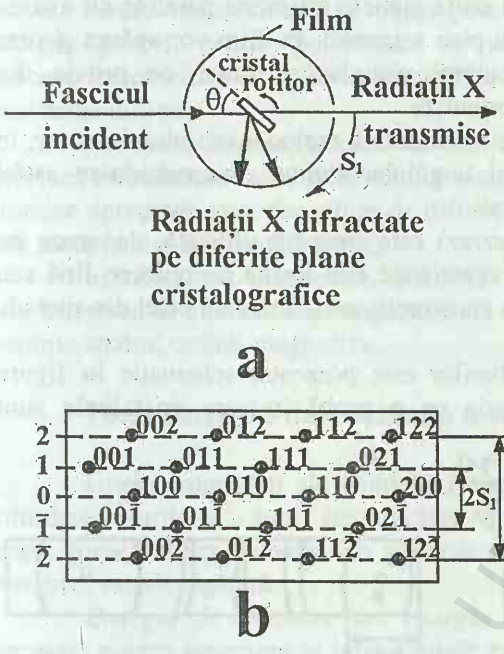


Fig. 10.20

Pentru investigarea structurii cristaline prin difracție de radiații X, se pot folosi mai multe configurații experimentale care asigură realizarea condiției (10.8): metoda Laue (a cristalului fix), metoda cristalului rotitor, metoda cristalului oscilant și metoda pulberilor cristaline.

În *metoda Laue*, proba monocristalină este iradiată cu radiații X având un spectru continuu. Monocristalul este fixat pe un suport goniometric care permite orientarea lui sub diferite unghiuri față de fasciculul incident. Figura de difracție apare sub forma unor pete (maxime de difracție) situate pe elipse cu axa mare comună și poate fi înregistrată fotografic. Cristalul selectează și difractează din spectrul continuu al radiației incidente numai valorile lui λ pentru care există plane cu distanța d și cu unghiul de incidență θ satisfăcând condiția Bragg (10.8). Simetria figurii de difracție păstrează simetria rețelei.

În *metoda cristalului rotitor*, se utilizează o radiație X monocromatică ce cade pe un monocristal rotit în jurul unei axe perpendiculare pe fasciculul incident. Camera de difracție este cilindrică, în figura 10.20 (a) fiind schițată o secțiune în cameră într-un plan paralel cu baza cilindrului.

Fasciculul incident de radiații X se obține prin reflexie pe un cristal *monocromator* (de exemplu din fluorură de calciu), ce selectează un spectru îngust de radiații, aproape monocromatic.

Imaginea de difracție poate fi înregistrată pe un film aplicat pe pereții cilindrului. Monocristalul se rotește și pe film se înregistrează pete de difracție corespunzătoare diferitelor unghiuri de rotire (figura 10.20, b).

Variația unghiului θ prin rotirea cristalului aduce diferitele plane atomice în poziția în care se realizează reflexia Bragg. Dacă se cunosc lungimea de undă λ

a radiației incidente, unghiul de rotație și ordinul n al reflexiei, ce se identifică după intensitatea petei pe difractogramă, atunci din (10.8) se poate determina constanta rețelei cristaline.

Fasciculele difractate ce provin de la planele cristaline paralele cu axa de rotație a monocristalului dau imagine în plan orizontal. Pe film vor apărea și pete de difracție situate deasupra și dedesubtul planului orizontal, ce provin din reflexiile pe planele cristaline cu o altă orientare.

Metoda cristalului oscilant este o variantă a metodei cristalului rotitor, în care cristalul oscilează într-un interval unghiular limitat, micșorându-se astfel posibilitatea de suprapunere a unor reflexii.

Metoda pulberilor (Debye-Scherrer) este frecvent utilizată, deoarece nu necesită monocristale, ci se pot folosi eșantioane sub formă de pulbere fină sau policristale, camera de difracție având o construcție asemănătoare celei din metoda cristalului rotitor.

Mersul razelor în metoda pulberilor este prezentat schematic în figura 10.21a. Radiația X monocromatică cade pe o probă în care cristalitele sunt

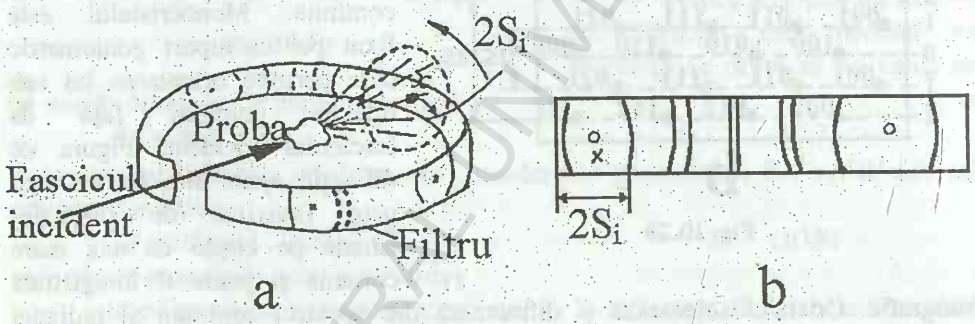


Fig. 10.21

orientate haotic, așa încât pentru orice unghi de rotire vor exista anumite plane cristalografice ce îndeplinesc condiția Bragg. Același plan, caracterizat de anumiți indici Miller, se va găsi într-o mulțime de cristalite situate în jurul razei incidente. Razele difractate vor fi situate pe generatoarele unor conuri concentrice cu fasciculul primar și vor intersecta filmul fixat pe pereții camerei sub forma unor inele simetrice față de pata centrală ce corespunde radiației nedifractate transmise (figura 10.21, b).

În locul înregistrării fotografice, în difractometrele de raze X se pot folosi contoare Geiger-Müller sau cu scintilație. Proba se rotește odată cu contorul, acționarea fiind automată. Semnalul dat de contor se înregistrează sub forma unor maxime înguste de difracție, la anumite unghiuri, ce se pot indexa cu ajutorul tabelelor sau utilizând un program de calcul, obținându-se astfel o serie de informații relevante de structură a probei respective.

În afară de difracția de radiații X, în studiile de structură se utilizează și difracția de electroni și de neutroni. Ca și în cazul difractogramelor de radiații X, imaginea obținută prin difracția electronilor depinde de gradul de cristalinitate al probei. Pentru monocristale se obțin pete de difracție distribuite în funcție de simetria probei, pentru policristale se obțin imagini sub forma unor inele concentrice continue cu diferite intensități, iar pentru substanțe amorfe, imaginile sunt urme difuze.

Neutronii interacționează cu nucleele solidului, astfel că difracția de neutroni dă rezultate bune și în studiul elementelor ușoare sau al celor cu numere atomice apropiate, spre deosebire de difracția de radiații X (prin care se obțin date mai bune pentru elementele grele).

În substanțele magnetice, neutronii interacționează cu particulele din cristal prin intermediul momentelor magnetice ale acestora, așa încât difracția de neutroni permite studiul ordinii magnetice.

10.2. Energia de coeziune a solidelor

Unele proprietăți ale solidelor, cum ar fi rezistența la comprimare sau la întindere, duritatea, sunt determinate în principal de mărimea forțelor de interacțiune între particulele din nodurile rețelei cristaline, deci de energia lor de coeziune sau de legătură.

Energia de coeziune sau *energia de rețea* (E_r) se definește ca energia necesară pentru separarea la infinit (unde energia de interacțiune între particule să poată fi neglijată, E_0=0) a particulelor ce compun un mol de cristal, la temperatura 0 K (fără a schimba configurația electronică a particulelor individuale). Ea este egală cu diferența dintre energia particulelor constituente ale rețelei (E_0) situate la infinit și energia totală a unui mol de solid (E_s):

$$E_r = E_0 - E_s = -E_s . \qquad (10.9)$$

Totodată, această energie este egală cu energia eliberată la formarea cristalului din particulele componente, conform schemei simbolice:

$$\text{Solid cristalin} \underset{-E_r}{\overset{E_r}{\rightleftarrows}} \text{Particule componente separate}$$

La o anumită temperatură T, trebuie să se țină cont și de energia cinetică legată de încălzirea sistemului de particule. Dacă temperatura este suficient de coborâtă, se poate neglija energia cinetică a particulelor în raport cu cea potențială. Valoarea temperaturii sub care se poate face această aproximație este diferită de la o substanță la alta.

Rezultă că există două posibilități de calculare a energiei de coeziune: prima se bazează pe calculul potențialului de interacțiune între particule, iar cea de

a doua pe calculul termodinamic ce ține cont de efectele termice care au loc la formarea sau la disocierea compusului respectiv (sublimare, vaporizare).

Există, de asemenea, posibilitatea de evaluare a energiei de coeziune din datele termodinamice (termochimice) experimentale referitoare la un anumit compus chimic. Experimental, valoarea lui E_r se poate estima, de exemplu, din căldura de sublimare a solidului respectiv.

Vom indica sumar, în cele ce urmează, cum se poate evalua experimental energia de coeziune și calculul acesteia în cazul unor cristale de diferite tipuri, urmărind concordanța celor două categorii de date.

10.2.1. Energia de coeziune și căldura de sublimare

Energia de coeziune sau energia de legătură între particulele rețelei cristaline poate fi aproximată cu energia necesară pentru ruperea acestor legături, deci cu căldura latentă de sublimare a solidului sau cu căldura de disociere a compusului respectiv.

În cazul cristalelor cu rețele moleculare sau atomice, particulele componente sunt molecule sau atomi, iar starea de referință constituită din particulele separate la infinit (conform relației 10.9) corespunde vaporilor moleculari sau atomici. Energia de coeziune este în acest caz egală cu căldura de sublimare, considerând valoarea ei maximă, măsurată la temperaturi joase (λ_0)

$$E_r = \lambda_0 . \qquad (10.10)$$

Dacă nu se poate determina experimental direct căldura de sublimare (λ_{subl}), atunci se pot utiliza căldura latentă specifică de vaporizare (λ_{vap}) și cea de topire (λ_{top}), ținând cont că, în condiții izobare, acestea se compun aditiv:

$$\lambda_{subl} = \lambda_{top} + \lambda_{vap},$$

întrucât efectele termice izobare nu depind de "drumul" urmat de sistemul termodinamic între starea inițială (solid) și cea finală (gaz).

În cazul cristalelor ionice, pentru calculul energiei de rețea se consideră drept stare finală starea ipotetică a unui gaz rarefiat ionizat, conținând ioni pozitivi și negativi izolați și se pot calcula căldurile de formare a compușilor chimici, corespunzător unor condiții normale de presiune și temperatură. De exemplu, componentele reacției termochimice de formare a clorurii de sodiu sunt sodiul metalic și clorul molecular:

$$Na_{metal} + \frac{1}{2}(Cl_2)_{gaz} = NaCl_{crist} + Q, \qquad (10.11)$$

Q fiind căldura de formare a cristalului NaCl.

Energia de coeziune a cristalelor ionice diferă de căldura de formare a cristalului ($E_r \neq Q$), însă poate fi evaluată din Q.

În cazul moleculelor biatomice homeopolare (covalente), energia de coeziune este egală cu energia de disociere a moleculei raportată la 0 K şi se poate determina din date spectroscopice şi termochimice. La evaluarea energiilor de reţea ale moleculelor mai complexe, energiile legăturilor se consideră aditive şi se neglijează interacţiunile între ele.

Din energia de coeziune se poate estima şi energia de legătură între două particule, ε, ce intervine în expresia potenţialelor empiricie de interacţiune (v. § 9.1.3). Utilizând relaţia (10.10), se poate stabili o legătură directă între căldura latentă molară de sublimare şi ε:

$$\lambda_0 = \varepsilon \cdot N\,, \qquad (10.12)$$

unde N reprezintă numărul perechilor de particule ce interacţionează în solidul respectiv.

Dacă energia potenţială de interacţiune scade destul de repede cu distanţa între particule, aşa cum indică de exemplu curba din figura 9.2, atunci putem considera că interacţiunile se manifestă numai între primii vecini, al căror număr z este dat de *numărul de coordinaţie* pentru structura respectivă (pentru o structură cu împachetare densă avem z=12, pentru celelalte structuri z este mai mic, z=10 sau 6).

Într-o structură cristalină cu numărul de coordinaţie z, formată dintr-un ansamblu de N atomi, există $(1/2)z{\cdot}N$ perechi de atomi vecini (factorul 1/2 apare pentru a evita numărarea de două ori a fiecărei perechi de atomi). Prin urmare, se poate scrie:

$$\lambda_0 = \frac{1}{2} z \cdot N \cdot \varepsilon\,. \qquad (10.13)$$

Cunoscând pe λ_0 din determinări experimentale, putem calcula în primă aproximaţie valoarea lui ε.

10.2.2 Energia de coeziune şi modulul de compresibilitate

Prin definiţie, *modulul de compresibilitate în volum*, K, este egal cu

$$K = -V\frac{dp}{dV}, \qquad (10.14)$$

în care p este presiunea, iar V-volumul solidului. Mărimea inversă, $1/K = \kappa = -(1/V)(dV/dp)$, se numeşte *coeficient de compresibilitate*.

În condiţii adiabatice, din expresia diferenţială a principiul întâi al termodinamicii rezultă:

$$dU = -pdV \text{ şi } p = -\frac{dU}{dV}. \qquad (10.15)$$

La temperaturi joase, condiţie pe care ne-am impus-o pentru calculul energiei de reţea, diferenţa între K_{adiab} şi K_{izot} nu este însemnată, aşa încât nu vom face distincţie între aceste două mărimi, operând numai cu modulul de compresibilitate în volum, K. Ţinând cont de (10.15), expresia lui K devine:

$$K = V\frac{d^2U}{dV^2}. \tag{10.16}$$

Energia internă U poate fi exprimată în funcţie de r (distanţa între particulele constituente ale solidului), aşa încât avem:

$$\frac{dU}{dV} = \frac{dU}{dr}\cdot\frac{dr}{dV},\ \frac{d^2U}{dV^2} = \frac{d}{dV}\left(\frac{dU}{dr}\cdot\frac{dr}{dV}\right) = \frac{d^2U}{dr^2}\left(\frac{dr}{dV}\right)^2 + \frac{dU}{dr}\cdot\frac{d^2r}{dV^2}. \tag{10.17}$$

Dacă N este numărul de particule din cristalul de volum V şi dacă diametrul atomului (aproximat printr-un cub cu latura r) este considerat egal cu distanţa interatomică r, atunci avem $V=Nr^3$ şi rezultă

$$\frac{dV}{dr} = 3Nr^2. \tag{10.18}$$

Ţinând cont numai de interacţiunile între vecinii cei mai apropiaţi şi considerând că deformarea solidului este mică, putem aproxima $r=r_0$, unde r_0 este distanţa dintre atomi în echilibru static, pentru care energia potenţială este minimă, deci care satisface egalitatea $(dU/dr)_{r=r_0} = 0$. În aceste condiţii, termenul al doilea din membrul drept al relaţiei (10.17) este zero şi aceasta devine:

$$\left(\frac{d^2U}{dV^2}\right)_{r=r_0} = \left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r=r_0}\cdot\frac{1}{9N^2r_0^4},$$

iar modulul de compresibilitate (10.16) ia forma

$$K = \left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r=r_0}\cdot\frac{1}{9Nr_0}. \tag{10.19}$$

Pentru a calcula energia de reţea, este necesar să calculăm energia internă a corpului, corelând-o cu energia potenţială a unei perechi de atomi. Presupunem că temperatura cristalului este suficient de coborâtă şi astfel se poate neglija energia cinetică în raport cu energia potenţială a particulelor din nodurile reţelei, $V(r)$.

Dacă un atom din cristal are z vecini de ordinul întâi, atunci energia potenţială a cristalului (egală cu E_r) va fi:

$$U = \frac{1}{2}zN\cdot V(r) \tag{10.20}$$

şi, ca urmare, modulul de compresibilitate în volum capătă expresia:

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$K = \frac{1}{2} zN \left(\frac{d^2V(r)}{dr^2} \right)_{r=r_0} \cdot \frac{1}{9Nr_0}. \qquad (10.21)$$

Această expresie este valabilă indiferent de forma pe care o are potențialul de interacțiune $V(r)$.

Determinând experimental pe K şi cunoscând distanțele interatomice şi forma lui $V(r)$ din datele asupra fazei gazoase, se poate estima mărimea energiei de rețea, care este diferită de la un tip de cristal la altul. Ca urmare, trebuie să discutăm separat unele situații tipice.

10.2.3. Calcularea energiei de rețea în cazul cristalelor moleculare

Cristalele moleculare pot avea baza formată din molecule monoatomice, proprii gazelor inerte, sau din molecule biatomice (H_2, O_2, HCl, etc.), ori din molecule organice, mai complexe. Aceste molecule, distribuite în nodurile unor rețele cristaline cu împachetare densă, au configurații electronice stabile şi de aceea coeziunea lor în solid se realizează doar prin interacțiuni slabe de tip Van der Waals. O caracteristică esențială a cristalelor moleculare este împachetarea densă; de exemplu, gazele inerte cristalizează în sistemul cubic centrat pe fețe, hidrogenul molecular-în rețea hexagonală compactă.

Cristalele moleculare au temperaturi de topire şi de fierbere coborâte, ceea ce arată că energiile de legătură dintre particule au valori mici (2-12,5 kJ/mol). De exemplu, argonul are temperatura de topire 84 K şi energia de coeziune 7,74 kJ/mol.

Evaluarea energiei de coeziune se poate face apelând la un model simplificat în care se iau în considerație numai interacțiunile între vecinii cei mai apropiați din cristalul c.f.c (z=12), presupunând că atomii se află în stare de echilibru la distanța r_0. Utilizând forma empirică a potențialului Lennard-Jones (9.13) şi relația (10.20), obținem energia de rețea la temperaturi joase

$$E_r = \frac{N_A}{2} \cdot z \cdot \varepsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^{6} \right], \qquad (10.22)$$

în care ($-\varepsilon$) este adâncimea gropii de potențial.

O valoare aproximativă a lui r_0 se poate obține din expresia $r_0^3 = V_\mu / N_A$, în care volumul molar este dat de formula $V_\mu = \mu / \rho$, masa molară μ şi densitatea ρ fiind cunoscute. (Estimarea valorii lui r_0 se poate face şi prin studierea fenomenelor de transport în gaze, din care se determină valoarea secțiunii efective de ciocnire $\sigma = \pi (2r_0)^2$.)

În sistemul c.f.c., presupunând că atomii se află în stare de echilibru ($r=r_0$), când energia de interacțiune a unei perechi de atomi este ($-\varepsilon$), obținem energia de coeziune de forma

$$E_r(r_0)=\frac{1}{2}\cdot 12\cdot N_A(-\varepsilon), \qquad (10.23)$$

în concordanță cu rezultatul prezentat anterior (rel. 10.13) pentru căldura latentă molară de sublimare.

Pentru un mol de argon, avem $N=N_A=6{,}022\times10^{23}$ mol^{-1} şi $\varepsilon=167\times10^{-23}$ J, de unde rezultă valoarea $E_r(r_0)\approx6$ kJ/mol, apropiată de valoarea experimentală de 8 kJ/mol rezultată din căldura latentă de sublimare. Având în vedere aproximațiile ce s-au făcut pe parcurs, concordanța calitativă este bună.

Pe baza aceloraşi date, utilizând un potențial de interacțiune de formă cunoscută, putem calcula şi modulul de compresibilitate în volum. Compararea rezultatului calculat în acest mod cu datele experimentale poate constitui o altă modalitate de verificare a teoriei.

Astfel, interacțiunile într-un cristal molecular sunt exprimate prin potențialul Lennard-Jones (9.13):

$$V(r)=\varepsilon\left[\left(\frac{r_0}{r}\right)^{12}-2\left(\frac{r_0}{r}\right)^{6}\right]=\varepsilon r_0^{\,6}\left(\frac{r_0^{\,6}}{r^{12}}-2\frac{1}{r^6}\right). \qquad (10.24)$$

Pentru a calcula valoarea lui K (vezi relația 10.21), trebuie să calculăm derivata de ordinul al doilea a funcției $V(r)$:

$$\frac{dV(r)}{dr}=\varepsilon r_0^{\,6}\left(-12\frac{r_0^{\,6}}{r^{13}}+12\frac{1}{r^7}\right),\quad \frac{d^2V(r)}{dr^2}=12\varepsilon r_0^{\,6}\left(13\frac{r_0^{\,6}}{r^{14}}-7\frac{1}{r^8}\right)$$

şi pentru $r=r_0$, se obține:

$$\left(\frac{d^2V(r)}{dr^2}\right)_{r=r_0}=12\varepsilon\left(13\frac{r_0^{12}}{r_0^{14}}-7\frac{r_0^{\,6}}{r_0^{\,8}}\right). \qquad (10.25)$$

Prin urmare, modulul de compresibilitate în volum va avea expresia:

$$K=\frac{1}{2}z\cdot N\cdot\frac{1}{9Nr_0}\cdot\frac{72}{r_0^{\,2}}\cdot\varepsilon=\frac{4z\varepsilon}{r_0^{\,3}}. \qquad (10.26)$$

Să ne referim din nou la cazul argonului, pentru care cunoaştem deja unele date: $z=12$, $\varepsilon=167\times10^{-23}$ J şi parametrul celulei cubice $l=5{,}31\times10^{-10}$ m. Volumul ce revine unui atom în rețeaua c.f.c. este $r_0^3=l^3/4$ (fiecare vârf al celulei elementare contribuie cu 1/8 atom şi cei 6 atomi din centrele fețelor cubului contribuie cu 1/2 atom, deci celula elementară conține $8\cdot(1/8)+6\cdot(1/2)=4$ atomi), cu valoarea $r_0^3=(5{,}31\times10^{-10})^3$ m$^3=1{,}49\times10^{-28}$ m^3. Din relația (10.26) se calculează modulul de

compresibilitate, $K=0{,}53\times10^9$ J/m^3, în concordanță cu valoarea experimentală $K=0{,}6\times10^9$ N/m^2=$0{,}6\times10^9$ J/m^3.

O tratare mai riguroasă se face aducând şi corecțiile datorate efectelor cuantice; se obțin rezultate teoretice în bună concordanță cu datele experimentale pentru Ne, Ar, Kr şi Xe în stare solidă.

10.2.4. Energia de rețea a cristalelor ionice

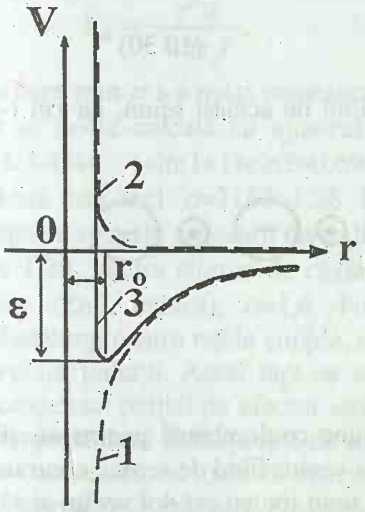


Fig. 10.22

Cristalele ionice sunt formate din ioni pozitivi şi negativi alternând în rețeaua spațială şi legați între ei prin forțe electrostatice (legături heteropolare). Ca exemple tipice de substanțe ce formează cristalele ionice sunt: halogenurile metalelor alcaline (NaCl, CsCl, LiF, etc.), unii oxizi metalici, sulfurile, carburile ş.a.

Energia de coeziune a acestor cristale este de ordinul 10^5-10^6 J/mol, iar temperatura lor de topire este ridicată.

Pentru evaluarea energiei de coeziune a cristalelor ionice, nu putem utiliza potențialul de interacțiune folosit în cazul cristalelor moleculare, întrucât în cristalele ionice sunt preponderente forțele de natură electrostatică.

Energia de interacțiune atractivă a doi ioni separați prin distanța r este:

$$V_a = -\frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0 r}, \qquad (10.27)$$

unde q este sarcina ionilor; dependența de r este reprezentată prin curba 1 din figura 10.22. Forța de atracție tinde să apropie cât mai mult ionii între ei, dar la distanțe mici cresc forțele de repulsie dintre păturile electronice interne ale ionilor. Energia de repulsie, reprezentată prin curba 2 din figura 10.22, depinde de distanța dintre ioni după o lege de forma:

$$V_r = \frac{A}{r^p}, \qquad (10.28)$$

A şi p fiind constante, p=9-12.

Energia rezultantă de interacțiune a doi ioni,

$$V(r) = \frac{A}{r^p} - \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0 r}, \qquad (10.29)$$

BCU "MIHAI EMINESCU" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

este reprezentată în figură prin curba 3, care are un minim pentru $r=r_0$; adâncimea acestui minim determină energia de legătură ε.

Din analiza dependenței energiei potențiale de distanță, observăm că termenul repulsiv variază invers proporțional cu r^p (p=9-12), deci acționează la distanțe foarte mici, în timp ce termenul coulombian, ce variază invers proporțional cu r, acționează și la distanțe relativ mari. În aceste condiții, trebuie să se ia în considerare atât interacțiunile între vecinii de prim ordin, cât și cele cu vecinii de ordin superior. Pentru potențialul de interacțiune, în cazul ionilor monovalenți, se va utiliza expresia:

$$V(r)=\frac{A}{r^p}\pm\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}, \qquad (10.30)$$

în care semnul (+) corespunde interacțiunii a doi ioni de același semn, iar cel (-) corespunde interacțiunii ionilor de semne contrare.

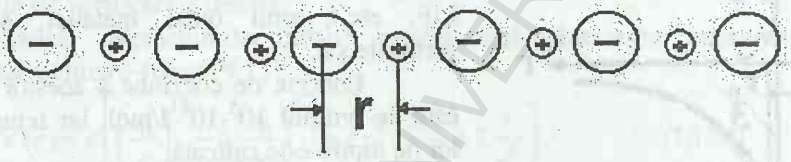


Fig. 10.23

Să calculăm mai întâi energia de interacțiune coulombiană pentru un șir liniar de ioni, fiecare având sarcina electrică e, ionii vecini fiind de semne contrare (fig. 10.23). Energia de interacțiune electrostatică a unui ion cu cei doi vecini ai săi (care au sarcini de semn contrar cu sarcina ionului considerat) este de forma:

$$V'_{el}=-2\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r},$$

r fiind distanța între cei doi ioni vecini de ordinul I.

Energia de interacțiune cu cei doi vecini de ordinul al II-lea, care au sarcini de același semn cu ionul considerat și se află la distanța $2r$ față de acesta, are expresia:

$$V''_{el}=+2\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0(2r)}.$$

Energia de interacțiune cu vecinii de ordinul al III-lea, aflați la distanța $3r$ față de ionul considerat, este egală cu

$$V'''_{el}=-2\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0(3r)}$$

şi aşa mai departe, până la distanţa la care acţionează forţele electrostatice. Ca urmare, energia potenţială a unui singur ion într-un şir liniar infinit de ioni este dată de expresia:

$$V_{el} = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\left[2\left(1-\frac{1}{2}+\frac{1}{3}-\frac{1}{4}+\ldots\right)\right]. \qquad (10.31)$$

Seria din paranteză este convergentă, iar suma acesteia poartă numele de *constanta lui Madelung*.

Relaţia (10.31) se poate pune deci sub forma

$$V_{el} = -\frac{e^2\alpha}{4\pi\varepsilon_0 r}, \qquad (10.32)$$

în care prin α s-a notat constanta lui Madelung. Pentru şirul liniar infinit de atomi, α se poate calcula cu ajutorul relaţiei $\ln(1+x)=x-x^2/2+x^3/3-\ldots$, rezultând $(1-1/2+1/3-1/4+\ldots)=\ln(1+1)=\ln 2\approx 0.69$. Constanta lui Madelung pentru un şir liniar de atomi este deci: $\alpha=2\ln 2=1{,}38$. Dacă se calculează constanta lui Madelung pentru reţeaua spaţială a clorurii de sodiu, se obţine $\alpha=1{,}75$, valoare ce nu diferă prea mult de 1,38; pentru clorura de cesiu (CsCl), se găseşte $\alpha=1{,}76$, iar pentru sulfura de zinc (ZnS, cubică), $\alpha=1{,}6$. Putem trage concluzia că valoarea constantei lui Madelung pentru reţele simple, cu ioni pozitivi şi negativi dispuşi succesiv, este de ordinul unităţii. Acest fapt se explică prin aceea că efectul unui ion pozitiv este compensat parţial de efectul ionului negativ următor şi compensarea este aproape completă dacă distanţa faţă de ionul central luat în considerare este destul de mare. În consecinţă, cu toate că interacţiunile se exercită la distanţă, putem considera că termenul coulombian al energiei potenţiale a unui ion într-o reţea este dat, în primă aproximaţie, de energia de interacţiune cu primii atomi vecini, înmulţită cu constanta lui Madelung (relaţia 10.32).

Pentru a calcula energia de interacţiune electrostatică a unui mol de compus ionic, E_{el}, trebuie să avem în vedere că el conţine N_A perechi de ioni (N_A ioni pozitivi şi N_A ioni negativi). Prin urmare, avem:

$$E_{el} = -\frac{N_A e^2\alpha}{4\pi\varepsilon_0 r}, \qquad (10.33)$$

unde r este distanţa între ionii vecini de ordinul I.

Energia potenţială totală de interacţiune se obţine aşa ca în relaţia (10.30), în care se ţine cont şi de repulsia dintre păturile electronice interne ale ionilor:

$$U(r) = -\frac{N_A e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\alpha + \frac{A}{r^p}. \qquad (10.34)$$

La temperaturi joase şi în absenţa unor forţe exterioare, ionii se află în poziţii de echilibru: $r=r_0$. De exemplu, pentru NaCl, distanţa interatomică este

r_0=2,8×10^{-10} m (determinată cu ajutorul radiațiilor X) și dacă neglijăm termenul repulsiv din (10.34), rezultă:

$$U(r_0) = -\frac{N_A e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\alpha = -\frac{6{,}022\cdot 10^{23}\cdot (1{,}6)^2\cdot 10^{-38}\cdot 1{,}75}{(1/9\cdot 10^9)\cdot 2{,}8\cdot 10^{-10}} \text{ J/mol} = -867 \text{ J/mol}. \quad (10.35).$$

Valoarea energiei de coeziune a clorurii de sodiu, determinată experimental, este 765 kJ/mol, dar având în vedere că în evaluarea teoretică s-a neglijat termenul repulsiv, ce trebuia scăzut din valoarea lui $U(r_0)$, concordanța rezultatului teoretic cu datele experimentale este satisfăcătoare. Calculul riguros al energiei de coeziune elimină această diferență de ~13%, conducând la o concordanță bună cu datele experimentale.

Pentru a calcula termenul repulsiv din relația (10.34), ar trebui să cunoaștem dependența de distanță a energiei de repulsie, adică exponentul p. Calculând modulul de compresibilitate plecând de la relația (10.16), se ajunge la o relație între K și exponentul p, care determină interacțiunea de repulsie. Utilizând valoarea experimentală a lui K, se calculează p și apoi energia de coeziune, obținându-se o valoare în bună concordanță cu datele experimentale.

10.2.5. Energia de rețea a cristalelor covalente

Legătura covalentă (homeopolară sau prin perechi de electroni) este întâlnită în molecule ca H_2, O_2, N_2, în moleculele unor substanțe organice, precum și în cristalele atomice de tipul diamantului (C, Ge, Si, Te, etc.).

Legătura covalentă se formează între atomi de același fel, neutri, care nu pot forma ioni cu sarcini opuse prin schimbarea distribuției electronilor de valență, așa ca în cazul cristalelor ionice. Ea este comparabilă ca intensitate cu legătura ionică și mult mai puternică decât legătura Van der Waals; pentru compușii covalenți, rolul forțelor Van der Waals este acela al unei mici corecții la legătura principală covalentă.

De obicei, legătura covalentă se realizează printr-o pereche de electroni, câte unul de la fiecare atom ce participă la legătură. Să exemplificăm natura acestei legături, folosind ca model molecula de hidrogen. În figura 10.24 (a) se reprezintă schematic atomii A și B, formați fiecare din nucleele a și b și, respectiv, din electronii 1 și 2. Sunt notate cu: r_{a1}, r_{b2} – distanțele electronilor față de nucleul propriu, r – distanța între nuclee, r_{12} – distanța între electroni, r_{a2} – distanța dintre electronul 2 și nucleul a și r_{b1} – distanța dintre electronul 1 și nucleul b. Dacă cei doi atomi de hidrogen sunt la distanță mare unul de altul, ei pot fi priviți ca atomi izolați, întrucât densitatea norului electronic ce descrie starea electronului într-un atom scade foarte rapid pe măsură ce crește distanța față de nucleu și probabilitățile de a găsi electronul 1 în apropierea nucleului b și electronul 2 în apropierea nucleului a devin foarte mici. Această situație este ilustrată calitativ în figura 10.24

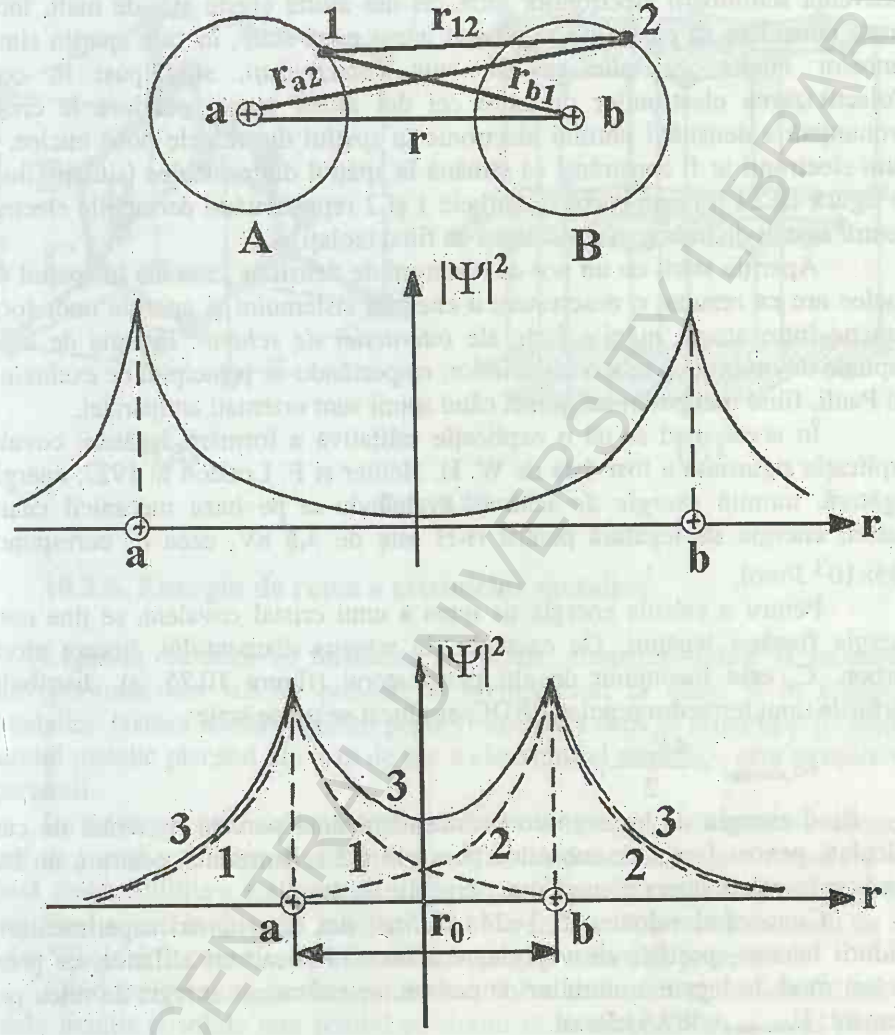


Fig. 10.24

(b), în care se reprezintă distribuția densității electronice în atomii de H izolați, în funcție de distanța dintre ei (Ψ este funcția de undă asociată electronului iar $|\Psi|^2 \cdot dr$ reprezintă probabilitatea de a găsi particula respectivă în intervalul de distanțe (r, r+dr), așa după cum se arată în mecanica cuantică).

Când atomii se apropie unul de altul, probabilitatea ca un electron să se găsească deasupra celuilalt nucleu și nu deasupra nucleului propriu crește foarte mult. Dacă atomii sunt aduși foarte aproape unul de altul (r<2 Å, de exemplu),

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

frecvența schimbării electronilor între cei doi atomi crește atât de mult, încât se poate considera că electronii se găsesc într-o nouă stare, în care aparțin simultan ambelor nuclee, cu alte cuvinte sunt *colectivizați*, sunt puși în comun. Colectivizarea electronilor de către cei doi atomi vecini conduce la creșterea pronunțată a densității norului electronic în spațiul dintre cele două nuclee, ca și cum electronii ar fi constrânși să rămână în spațiul dintre nuclee (situație ilustrată în figura 10.24 (c) prin curba 3, curbele 1 și 2 reprezentând densitățile electronice pentru atomii de hidrogen considerați ca fiind izolați).

Apariția stării cu un nor de electroni de densitate crescută în spațiul dintre nuclee are ca rezultat o descreștere a energiei sistemului și apariția unor forțe de atracție între atomi, numite forțe ale *interacției de schimb*. Energia de legătură depinde de orientarea relativă a spinilor, respectându-se principiul de excluziune al lui Pauli, fiind mai puternică atunci când spinii sunt orientați antiparalel.

În acest mod se dă o explicație calitativă a formării legăturii covalente; explicația riguroasă a fost dată de W. H. Heitler și F. London în 1927, energia de legătură, numită *energie de schimb*, evaluându-se pe baza mecanicii cuantice. Astfel, energia de legătură pentru H-H este de 4,5 eV, ceea ce corespunde la 435×10^3 J/mol.

Pentru a calcula energia de rețea a unui cristal covalent, se ține cont de energia fiecărei legături. De exemplu, în rețeaua diamantului, fiecare atom de carbon, C, este înconjurat de alți patru atomi (figura 10.25, a), distribuiți în vârfurile unui tetraedru regulat ABDE, așa încât se poate scrie:

$$E_{r,diamant} = \frac{4E_{C\text{-}C}}{2},$$

$E_{C\text{-}C}$ fiind energia de legătură corespunzătoare unei perechi de atomi de carbon calculată pentru 1 mol de substanță (factorul 1/2 se introduce pentru a nu lua de două ori în calcul interacțiunea între perechile de atomi).

Cunoscând valoarea $E_{C\text{-}C}$=244,8 J/mol din determinări experimentale ale căldurii latente specifice de vaporizare a unor hidrocarburi alifatice, ce prezintă același mod de legare a atomilor de carbon, se estimează energia de rețea pentru diamant: $E_{r,diamant}$=489,6 kJ/mol.

Grafitul prezintă o structură stratificată, atomii de carbon formând o rețea hexagonală repartizată în straturi (figura 10.25, b). Fiecare atom de carbon este legat în plan de alți atomi de C prin legături de aceeași tărie cu cele din ciclurile hidrocarburilor aromatice ($E_{C\text{-}C}$=337 kJ/mol). Între diferite straturi se exercită legături mult mai slabe (distanțele între atomi fiind mai mari), ce se pot neglija în calculul energiei de rețea a grafitului. În aceste ipoteze, rezultă valoarea $E_{r,grafit}=3E_{C\text{-}C}/2=506\times10^3$ J/mol, destul de apropiată de aceea a căldurii latente specifice de sublimare a grafitului ($\lambda=523\times10^3$ J/mol).

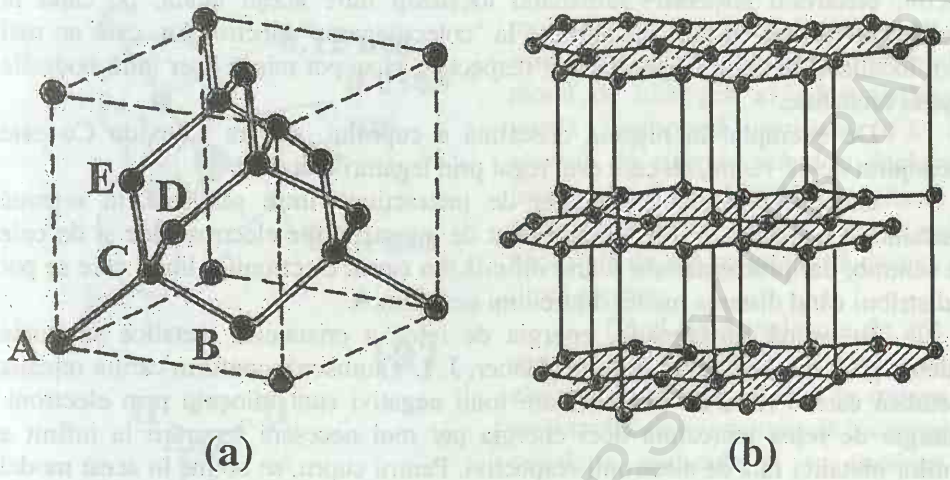


Fig. 10.25

10.2.6. Energia de rețea a cristalelor metalice

Legătura metalică se întâlneşte în metale, elemente situate la începutul fiecărei perioade din tabelul periodic al elementelor, în aliaje şi în compuşi intermetalici. Natura acestei legături poate fi înțeleasă dacă se urmăreşte formarea cristalului metalic plecând din faza de gaz a elementului respectiv, prin micşorarea temperaturii.

La o temperatură ridicată, însă inferioară temperaturii de ionizare termică, vaporii de metal sunt formați din atomi neutri din punct de vedere electric şi nu prezintă conductibilitate electrică. În vaporii unui metal nu există electroni liberi. Atomii fiind situați la distanțe mari unii de alții, forțele de interacțiune sunt de tip Van der Waals şi fiecare electron de valență aparține atomului propriu.

Când temperatura scade, agitația termică e mai mică şi, în consecință, în metalele lichide şi solide este posibil ca atomii să se apropie unii de alții până la distanțe atât de mici, încât păturile electronice exterioare ale atomilor se deformează şi, fiind incomplete, permit o suprapunere parțială, însoțită de colectivizarea electronilor de valență. Odată cu scăderea distanței interatomice cresc forțele repulsive între ionii încărcați pozitiv şi se realizează astfel un echilibru între acestea şi forțele de interacțiune dintre gazul electronilor liberi colectivizați şi ionii pozitivi (tinzând să apropie ionii între ei).

Legătura metalică este întrucâtva similară cu legătura covalentă, ambele bazându-se pe colectivizarea electronilor din păturile exterioare. Totuşi, în cazul legăturii covalente, electronii sunt puşi în comun numai pentru perechi de atomi

vecini, electronii respectivi rămânând localizați între aceşti atomi, pe când în metale toți atomii cristalului iau parte la "colectivizarea" electronilor, care nu mai sunt localizați în apropierea atomilor respectivi, ci se pot mişca liber între nodurile rețelei cristaline.

De exemplu, în rețeaua cristalină a cuprului, fiecare atom de Cu este înconjurat de 12 vecini, cu care este legat prin legături metalice.

Calculul energiei potențiale de interacțiune între particule în rețeaua cristalină a metalelor se face ținând cont de interacțiunile electrostatice şi de cele de schimb, dar problema este foarte dificilă din cauza electronilor liberi care se pot redistribui când distanța medie dintre ioni se schimbă.

În primă aproximație, energia de rețea a cristalelor metalice se poate calcula pe baza modelului ionic (F. Haber, J. J. Thomson), conform căruia rețeaua metalică este o rețea de ioni, în care ionii negativi sunt înlocuiți prin electroni. Energia de rețea reprezintă deci energia per mol necesară separării la infinit a ionilor metalici față de electronii respectivi. Pentru cupru, se obține în acest model o concordanță calitativă a valorii calculate $E_{r,calc}=447\times10^3$ J/mol, cu valoarea experimentală a căldurii latente de sublimare $\lambda=344\times10^3$ J/mol, în timp ce în cazul metalelor alcaline, concordanța datelor este mult mai bună (pentru potasiu, avem $E_{r,calc}=88{,}3\times10^3$ J/mol şi $\lambda=90{,}8\times10^3$ J/mol).

Legătura metalică între atomi şi existența unui număr mare de electroni liberi, numiți electroni de conducție, de obicei unul sau doi pe atom, explică marea conductivitate electrică a metalelor şi alte proprietăți ale acestora, ca maleabilitatea, ductilitatea, luciul metalic.

10.2.7. Legătura de hidrogen

Acest tip de legătură se formează între un atom de hidrogen legat covalent de un atom electronegativ şi un alt atom, puternic electronegativ şi cu volum atomic mic (O, F, N, Cl), şi se întâlneşte în cristalele de gheață, HF etc. Pentru a forma această legătură, atomul de hidrogen care a cedat parțial electronul unui atom din molecula proprie, devenind ionizat pozitiv, interacționează electrostatic cu un alt ion negativ dintr-o moleculă vecină sau din altă parte a moleculei proprii, formând legătura de hidrogen.

Ca exemplu tipic putem cita legătura de hidrogen între moleculele apei. În molecula de apă (reprezentată schematic în figura 10.26, a), fiecare dintre cei doi atomi de hidrogen pune în comun cu atomul de oxigen o pereche de electroni, prin suprapunerea orbitalilor 1*s* ai atomilor de hidrogen cu doi arbitali hibrizi sp^3 ai atomului de oxigen, unghiul legăturii H–O–H fiind de 104,5°, iar lungimea legăturii covalente fiind 0,0965 nm.

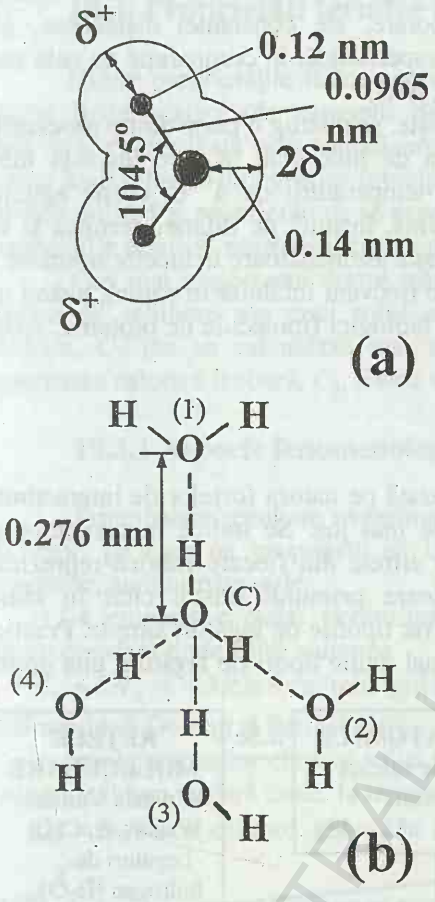


Fig. 10.26

Aranjamentul electronilor din molecula de apă face ca aceasta să fie asimetrică electric, fiecare dintre cei doi atomi de hidrogen având o încărcare locală fracționară pozitivă (d^+), iar atomul de oxigen având o încărcare locală parțial negativă (d^-), localizată în zona orbitalilor nepuși în comun. Molecula de apă se comportă deci ca un dipol electric.

Când două molecule de apă se apropie una de alta, se produce atracția electrostatică între atomul de oxigen al unei molecule și un atom de hidrogen al celeilalte molecule și se produce o redistribuire a sarcinii electrice în ambele molecule, în sensul accentuării asimetriei electrice. Această asociere electrostatică complexă se numește legătură (punte) de hidrogen.

Energia de legătură în puntea de hidrogen, de ~18,8-21 kJ/mol, este mai mică decât energia legăturii covalente H–O din molecula de apă (~460 kJ/mol), însă, datorită distribuției lor geometrice specifice, aceste legături sunt cooperative, adică își amplifică acțiunea pe măsură ce se formează un număr mai mare de legături de hidrogen.

În figura 10.26 (b) este reprezentată schematic aranjarea moleculelor din forma cristalină cea mai obișnuită a gheții (gheață I): fiecare moleculă este legată prin legături de hidrogen cu patru molecule vecine, formând o rețea regulată, astfel încât distanța medie oxigen-oxigen este r=0,276 nm. În spațiu, moleculele ocupă vârfurile unui tetraedru regulat: moleculele 1, 2 și molecula C din centrul figurii sunt în același plan, molecula 3 deasupra moleculei C, iar molecula 4 se află sub planul figurii. Combinarea unor astfel de tetraedre formează structura cristalină a gheții, foarte afânată, cu o densitate anormal de mică. În urma topirii, aproximativ 15% dintre legăturile de hidrogen se distrug și densitatea de împachetare a moleculelor de apă crește. La presiune normală, la 0 °C, densitatea gheții este 916,8 kg/m^3, iar a apei este 999,87 kg/m^3.

BCU CENTRAL UNIVERSITARĂ

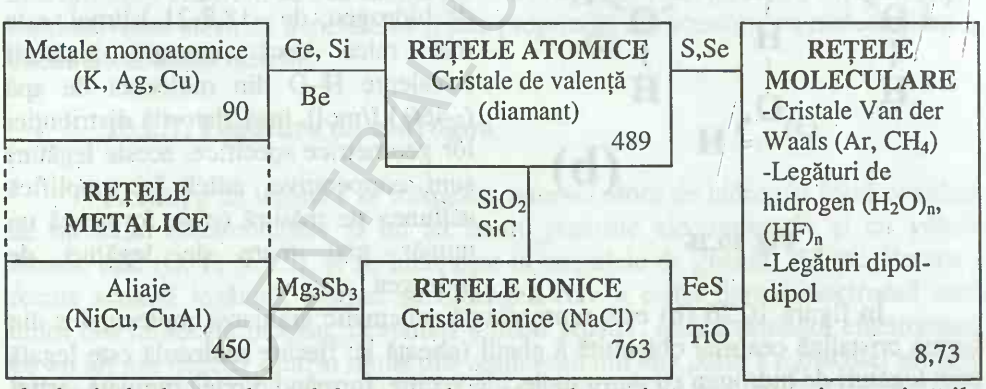
Datorită existenței legăturilor de hidrogen, apa prezintă coeziune internă mare și valori mari ale căldurii de evaporare, ale constantei dielectrice, ale coeficientului de vâscozitate și de tensiune superficială, în comparație cu cele mai multe dintre lichide, sau cu alte hidruri (H_2S, NH_3).

Între 0 °C și 4 °C, densitatea apei crește, se distrug o parte dintre asociațiile moleculare complexe formate prin legătura de hidrogen, în care distanța între molecule este mare (0,276 nm). Deasupra temperaturii de 4 °C, crește agitația termică a moleculelor, devenind preponderentă, însoțită de dilatare termică și de descreșterea densității, iar comportarea apei este asemănătoare lichidelor normale.

Deși slabă, legătura de hidrogen este frecvent întâlnită în natură, având un rol foarte important în formarea compușilor biologici (molecule de proteine, ADN etc.).

10.2.8. Clasificarea solidelor

Schema de clasificare a solidelor bazată pe natura forțelor de interacțiune între particule este sintetizată în schema de mai jos. Se indică în paranteze și reprezentanții tipici ai clasei respective, iar cifrele din fiecare rubrică reprezintă energia de rețea (în kJ/mol) corespunzătoare primului cristal citat în clasa respectivă. În solidele reale se întâlnesc mai rar tipurile de legături simple. Practic, există totdeauna o suprapunere a două sau mai multe tipuri de legături, una dintre



ele jucând, de regulă, rolul preponderent ce determină structura și proprietățile solidului. De exemplu, elemente ca Si și Ge ocupă o poziție intermediară între metale și cristalele de valență, la 0 K comportându-se la fel cu cristalele de valență tipice, însă dacă temperatura crește, legătura covalentă este treptat distrusă și cristalele încep să prezinte proprietăți metalice.

10.3. Proprietăți termice ale solidelor

Dintre proprietățile fizice generale ale solidelor, unele pot fi descrise prin mărimi fizice scalare (de exemplu: densitatea, capacitatea calorică), în timp ce altele sunt determinate prin specificarea valorilor ce le caracterizează în cele trei direcții ale axelor cristalografice principale (conducția termică, rezistența electrică). Solidele au însă și proprietăți ce se exprimă prin mărimi fizice tensoriale, cum sunt proprietățile elastice, permeabilitatea magnetică, permitivitatea electrică relativă.

Cea mai importantă dintre mărimile fizice ce caracterizează proprietățile termice de echilibru ale unui solid cristalin este capacitatea calorică la volum constant, C_V (ea se calculează mai ușor, însă în practică se măsoară de fapt capacitatea calorică izobară, C_p, foarte apropiată de valoarea lui C_V).

10.3.1 Aspecte fenomenologice

Principalele rezultate experimentale obținute pentru capacitatea calorică a solidelor, pe care ne propunem să le explicăm din punct de vedere cinetico-molecular, sunt următoarele:

a) La temperaturi înalte, pentru toate solidele monoatomice, căldura molară la volum constant tinde către valoarea

$$C_V = 3N_A \cdot k = 3R \cong 6 \text{ cal/mol} \cdot \text{grd} \cong 25 \text{ J/mol} \cdot \text{K}, \qquad (10.36)$$

conform legii Dulong și Petit (1819).

În cazul compușilor chimici solizi și al elementelor ce au molecule formate din a atomi, căldura molară tinde, la temperaturi înalte, spre valoarea

$$C_V = 3aR \cong 6a \text{ cal/mol} \cdot \text{grd} \cong 25a \text{ J/mol} \cdot \text{K}, \qquad (10.37)$$

conform regulii Neumann (1831) și Kopp (1864).

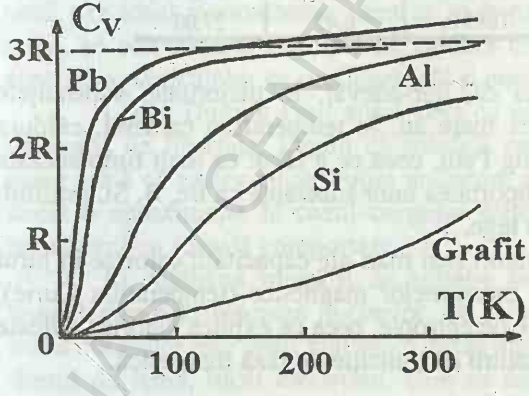


Fig. 10.27

b) La temperaturi medii, capacitatea calorică a solidelor scade neliniar odată cu micșorarea temperaturii.

c) La temperaturi foarte mici (0-15 K), capacitatea calorică a solidelor izolatoare scade cu temperatura, proporțional cu T^3, tinzând la 0 când T tinde la 0 K. Pentru metale, dependența lui C_V de temperatură este liniară, iar dacă acestea devin supraconductoare, scăderea lui C_V odată cu scăderea temperaturii este mai rapidă.

Această comportare poate fi ilustrată prin curbele din figura 10.27, în care s-au reprezentat unele rezultate experimentale privind dependența de temperatură a capacității calorice a unor metale. Se constată că pentru unele solide (Pb, Bi, Cd, Mg), la temperatura camerei, valoarea lui C_V este aproximativ $3R$, deci temperatura camerei poate fi considerată pentru aceste corpuri temperatură înaltă (cazul *a*), în timp ce pentru altele (grafit, diamant, Si), la temperaturi obișnuite, C_V depinde neliniar de T (cazul *b*) și, abia la temperaturi mult mai înalte decât temperatura camerei, valoarea lui C_V tinde la $3R$.

Tabelul 10.2. Capacitatea calorică a solidelor (în intervalul 15-100 °C)

Simbolul	Masa atomică	Temperatura de topire (°C)	C_V	
			(cal/mol·K)	(kJ/mol·K)
Li	9,94	186	5,5	23,02
Be	9,02	1350	3,85	16,11
B	10,82	2300	3,35	14,02
C	12	3527	1,45	6,06
Na	2,3	97,5	6,8	28,46
Al	26,97	660	5,75	24,06
Si	28,06	1420	4,95	20,72
Fe	55,84	1535	5,95	24,90
Zn	65,38	419	6,00	25,11
Mo	96,0	2620	6,2	25,95
Sn	118,7	232	6,4	26,79
Au	197,0	1063	6,15	25,74
Pb	207,2	3274	6,35	26,58
Pt	195,23	1773,5	6,11	25,57
U	238,07	1689	6,47	27,08

Datele din tabelul 10.2 arată că, într-adevăr, în majoritate, substanțele solide monoatomice cu masa atomică mare au, la temperatura camerei, căldura molară în concordanță cu legea Dulong-Petit, ceea ce a făcut ca mult timp aceasta să fie considerată o lege generală, comportarea unor substanțe ca Be, B, Si, grafitul, diamantul constituind o excepție de la lege.

Solidele magnetice prezintă valori mai mari ale capacității calorice în jurul temperaturii la care apare ordonarea momentelor magnetice (temperatura Curie). Această ordonare conduce la o variație de entropie, ceea ce explică valorile ridicate ale capacității calorice în jurul temperaturii de tranziție de fază magnetică.

10.3.2. Oscilațiile termice ale atomilor în rețea

Particulele unui solid, legate între ele prin forțe de interacțiune ce depind de distanțele interatomice, nu pot efectua datorită agitației termice decât oscilații slabe în jurul unor poziții oarecare de echilibru din nodurile rețelei cristaline. Numai dacă amplitudinea oscilațiilor depășește o anumită valoare, atomul se poate deplasa, printr-un salt, într-o nouă poziție de echilibru. În solidele cristaline, agitația termică nu poate distruge rețeaua cristalină decât la temperaturi ridicate, spre deosebire de gaze, în care energiile de interacțiune între particule sunt mult mai mici decât energia medie a mișcării termice, kT. Putem presupune că oscilațiile termice ale atomilor sunt complet dezordonate ca direcție și că legea echipartiției energiei pe grade de libertate este valabilă și în cazul solidelor.

Corpul solid se consideră un ansamblu de particule aflate în oscilație (oscilatori). Comunicând solidului căldură, aceasta este utilizată pentru creșterea energiei de oscilație, compusă din energie cinetică și energie potențială.

Să descompunem mișcarea de oscilație a unei particule în trei componente, după cele trei direcții ale axelor de coordonate. Energia corespunzătoare unui oscilator pe una din aceste direcții este $(kT/2 + kT/2)=kT$. Fiecărui atom îi revine energia 3 kT, astfel că energia internă a unui mol de solid va fi:

$$U = N_A \cdot 3kT = 3RT .$$

Dacă se comunică solidului căldură în condiții de volum constant, aceasta va fi utilizată în totalitate pentru creșterea energiei interne, așa încât rezultă:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 3R \cong 6\text{cal/mol}\cdot\text{K} \cong 25{,}12\ \text{J/mol}\cdot\text{K}, \qquad (10.38)$$

în concordanță cu legea Dulong-Petit. Această valoare este dublul căldurii molare a unui gaz ideal monoatomic, ceea ce se explică prin aceea că, pentru a încălzi un solid, se comunică o cantitate de căldură ce servește pentru a crește atât energia cinetică a particulelor ce oscilează, cât și energia potențială.

Legea Dulong-Petit apare deci ca un corolar al legii echipartiției energiei pe grade de libertate. Faptul că solidele nu respectă această lege la temperaturi joase arată că ipoteza distribuției uniforme a energiei pe grade de libertate nu este decât o aproximație în cazul corpului solid, fiind necesară o altă teorie care să poată explica această comportare.

În studierea mișcării de agitație termică în solide ar trebui să luăm în considerare atât mișcarea nucleelor, cât și a electronilor. Având în vedere însă că masa nucleelor este mult mai mare decât masa electronilor, mișcarea nucleelor este destul de lentă, încât electronii, care se mișcă rapid, au timp suficient pentru a urmări îndeaproape mișcările nucleelor. În consecință vom folosi *aproximația adiabatică*, în care se va considera mișcarea termică a atomului în ansamblu, ca un întreg (atât în metale, cât și în dielectrici), fără a ține cont de mișcarea electronilor

(de aceasta trebuie să se ţină cont în fenomenele de conductibilitate electrică, termică etc.).

La o temperatură oarecare, diferită de zero, atomii dintr-o reţea cristalină participă la două tipuri de oscilaţii: oscilaţii termice şi oscilaţii de zero, de natură cuantică. Oscilaţiile termice dispar la temperatura 0 K, însă oscilaţiile de zero persistă şi la această temperatură.

Diferenţierea celor două tipuri de oscilaţii termice, corespunzătoare temperaturilor înalte şi temperaturilor joase, se poate face comparând energia de legătură $E_{leg}=\varepsilon$ cu energia termică kT. La temperaturi înalte, unde avem $kT \sim E_{leg}$, cu condiţia $T<T_{top}$, în decursul unor intervale de timp mai mici de 10^{-13} secunde, atomii nu au un aranjament periodic în reţea. Dacă s-ar putea efectua o "fotografie" instantanee, s-ar observa o aranjare haotică a atomilor. Această lipsă a periodicităţii nu are importanţă pentru procese lente (cu timp caracteristic $>>10^{-13}$ s), în care, ca efect al medierii, reţeaua apare ca perfect periodică.

La temperaturi joase, unde avem $kT<<E_{leg}$, atomii sunt atât de puternic legaţi unul de altul, încât deplasarea unuia antrenează şi deplasarea atomului vecin în aceeaşi direcţie. În aceste condiţii, apare mişcarea coordonată a atomilor vecini, asemănătoare cu mişcarea ce are loc în procesul de propagare a undelor elastice în solide. Temperatura ce separă cele două intervale de temperatură se numeşte *temperatură Debye*, notată cu θ_D. În raport cu temperatura Debye, cele două intervale de temperatură, în care natura oscilaţiilor termice este calitativ diferită, se pot defini prin inegalităţile:

$$T << \theta_D;\ \theta_D < T < T_{top}.$$

Temperatura Debye, deşi nu poate fi determinată exact în cazul general, este o mărime fizică importantă atât pentru probleme aplicative (alegerea intervalelor de temperatură pentru tratamentele termice ale unor metale), cât şi pentru aspecte pur teoretice, intervenind în expresia căldurii specifice, a conductivităţii termice a solidelor etc.

10.3.3. Oscilaţii armonice. Călduri specifice

Între atomii unui corp solid există interacţiuni multiple şi de aceea problema vibraţiilor termice ale reţelei cristaline nu se poate rezolva decât prin metode aproximative de calcul (implicit, calcularea căldurii specifice a solidelor).

a) *Aproximaţia armonică*

În modelul de solid ideal utilizat în aproximaţia armonică, se presupune că forţele ce acţionează între doi atomi vecini sunt forţe cvasielastice.

Să considerăm un atom central A care vibrează, fiind deplasat la un moment dat cu o distanţă $s(x, y, z)$ faţă de poziţia de echilibru din nodul reţelei cristaline. Presupunem că atomii vecini cu atomul A sunt în repaus. În figura 10.28

se reprezintă simbolic această situație, în care atomul A interacționează prin forțe cvasielastice cu vecinii săi cei mai apropiați din cristal. Dacă este scos din poziția de echilibru, atomul A va efectua vibrații cu frecvența oscilatorului armonic

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{\alpha}{m}}, \qquad (10.39)$$

unde m este masa atomului, iar α-coeficientul de elasticitate rezultant.

Pentru o celulă elementară din cristal, aleasă sub forma unui cub cu latura d egală cu constanta rețelei cristaline, din legea lui Hooke:

$$\frac{x}{d} = \frac{1}{E}\cdot\frac{F}{d^2} = \frac{1}{E}\cdot\frac{\alpha x}{d^2}, \qquad (10.40)$$

deducem expresia lui α:

$$\alpha = E\cdot d, \qquad (10.41)$$

E fiind modulul de elasticitate (Young).

Într-adevăr, pentru aluminiu de exemplu, avem d=2,86 Å și E=7×10^{10} N/m^2, de unde rezultă α=20 N/m. Frecvența de vibrație, estimată în acest mod (din 10.39, cu m=4,5×10^{-26} kg,), este ν=3,4×10^{12} Hz, în concordanță calitativă cu valoarea experimentală ν_{exp}=6,4×10^{12} Hz. Dacă se consideră energia medie a oscilatorului armonic ca fiind de ordinul de mărime al energiei termice ($\bar{\varepsilon} = \alpha A^2/2 = kT$), la temperatura T=300 K se estimează că amplitudinea vibrațiilor termice, $A = \sqrt{2kT/\alpha} \approx 0{,}2$ Å, reprezintă aproximativ 7 % din constanta rețelei; rezultă că, pentru amplitudini mici, putem aproxima forța de interacțiune dintre atomi ca fiind proporțională cu deplasarea s (F=-α·s) și cei N atomi din cristal execută o mișcare oscilatorie armonică, respectându-se ecuațiile

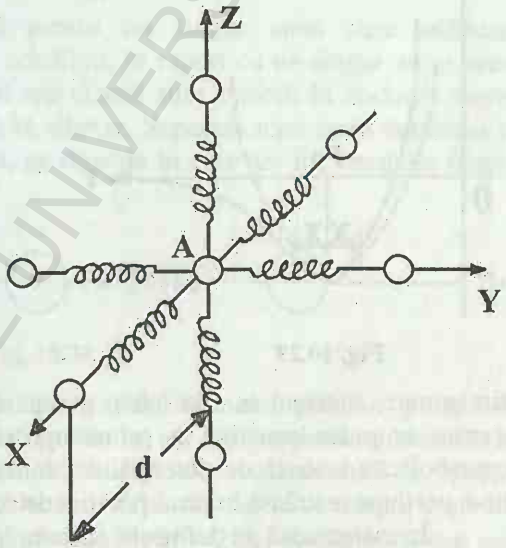


Fig. 10.28

$$m\frac{d^2 s_i}{dt^2} = F_i;\ i = 1,2,...,3N, \qquad (10.42)$$

unde 3N reprezintă numărul gradelor de libertate ale tuturor particulelor din cristal. Rezolvarea sistemului de ecuații (10.42) nu este posibilă, datorită valorii mari a lui

N şi, în locul descrierii mişcării oscilatorii pentru fiecare particulă, se încearcă studierea mişcării colective de oscilaţie a particulelor ce formează cristalul.

b) *Frecvenţa mişcării de oscilaţie a atomilor* în aproximaţia armonică se poate calcula dacă se cunoaşte energia potenţială de interacţiune a atomilor din reţea.

Pentru un oscilator armonic ce oscilează după direcţia X cu frecvenţa ν dată de relaţia (10.39), considerând că energia potenţială este zero în poziţia de echilibru, pentru $x=x_0$, rezultă că energia potenţială într-o poziţie oarecare, la distanţa x de poziţia de echilibru, are expresia

$$V(x)=\frac{1}{2}\alpha\cdot x^2 . \qquad (10.43)$$

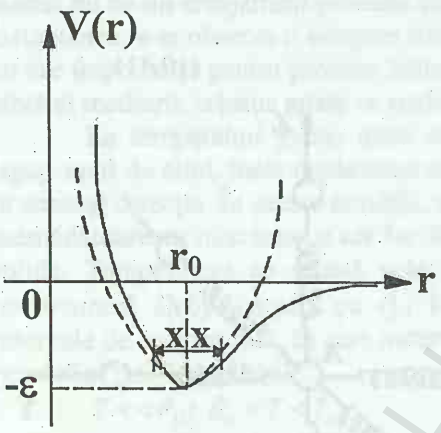


Fig. 10.29

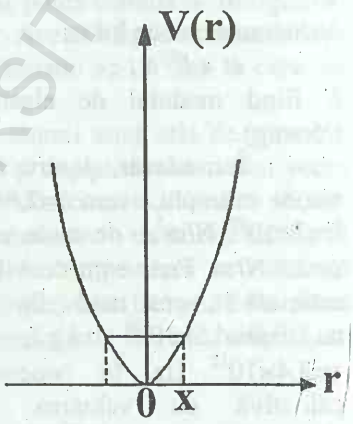


Fig. 10.30

Prin urmare, sistemul se află într-o groapă de potenţial parabolică (figura 10.29). Aceasta ar putea constitui o primă aproximaţie pentru o groapă de potenţial neparabolică (descrisă de potenţialul Lennard-Jones sau alt potenţial), dar numai într-o porţiune restrânsă în jurul poziţiei de echilibru (figura 10.30).

În matematică se defineşte curbura în orice punct al unei curbe ca inversul razei de curbură R, în acel punct. Pentru o curbă exprimată prin ecuaţia $y=f(x)$, curbura are expresia

$$\frac{1}{R}=\frac{d^2y/dx^2}{\left[1+(dy/dx)^2\right]^{3/2}} . \qquad (10.44)$$

În cazul când curba prezintă un minim, în acel punct derivata dy/dx se anulează şi curbura capătă expresia:

$$\frac{1}{R}=\left(\frac{d^2y}{dx^2}\right)_{x=x_0} . \qquad (10.45)$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru funcția $V(x)$ dată de relația (10.43), curbura în punctul minim este

$$\frac{1}{R}=\left[\frac{d^2V(x)}{dx^2}\right]_{x=x_0}=\alpha. \qquad (10.46)$$

Limitându-ne la o regiune restrânsă din jurul minimului unei curbe $V(x)$, reprezentând energia potențială de interacțiune, într-o primă aproximație, o putem considera ca un arc de parabolă. Ca urmare, dacă amplitudinea oscilațiilor în jurul valorii de echilibru, r_0, este mică, oscilațiile atomilor pot fi considerate ca fiind armonice, frecvența oscilațiilor fiind aceeași ca și pentru o *oscilație armonică simplă*:

$$\nu=\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{\alpha}{m}}=\frac{1}{2\pi}\left\{\frac{1}{m}\cdot\left[\left(\frac{d^2V(r)}{dr^2}\right)_{r=r_0}\right]\right\}^{1/2}, \qquad (10.47)$$

Ultima relație este valabilă pentru un singur atom care oscilează unidirecțional în jurul unei poziții de echilibru, în raport cu un singur atom vecin fix. Să ne imaginăm că într-un cristal toți atomii sunt imobili în nodurile rețelei cristaline, cu excepția unuia care poate să vibreze. Separăm acest atom împreună cu doi atomi vecini, de o parte și de alta, pe direcția în care are loc oscilația (figura 10.31).

Fig. 10.31

Potențialul de interacțiune al sistemului, exprimat printr-o groapă de potențial, poate deci să fie aproximat printr-un arc de parabolă simetrică, iar energia potențială va avea o valoare dublă față de cea calculată în ipoteza interacțiunii cu un singur vecin. Acest lucru rezultă din faptul că asupra atomului care oscilează se exercită o forță elastică dublă, $F'=2F=-2\alpha\cdot x$, corespunzătoare unei energii potențiale $V(x)=\alpha\cdot x^2$, iar derivata de ordinul al doilea devine

$$\frac{d^2V(x)}{dx^2}=2\alpha. \qquad (10.48)$$

Aproximăm groapa de potențial în imediata vecinătate a minimului cu un arc de parabolă. Utilizând expresia potențialului Lennard-Jones (9.13) calculată pentru cristale moleculare, valabilă și în aproximația adiabatică,

$$V(r)=(2\varepsilon)\cdot\left[\left(\frac{r_0}{r}\right)^{12}-2\left(\frac{r_0}{r}\right)^{6}\right], \qquad (10.49)$$

vom obține derivata a doua a lui $V(r)$, ca în § 10.2.3, care, în punctul de echilibru, are valoarea

$$\left[\frac{d^2V(r)}{dr^2}\right]_{r=r_0} = 144\frac{\varepsilon}{r_0^2} = \frac{72}{r_0^2}\cdot 2\varepsilon . \qquad (10.50)$$

Introducând ultimul rezultat în expresia (10.47), am putea calcula valoarea frecvenței, însă nici această aproximație nu este suficientă. Un atom ce oscilează este înconjurat de z (numărul de coordinație) atomi vecini de ordinul întâi, cu care interacționează. Ca urmare, adâncimea gropii de potențial nu mai este ε ca în cazul unui singur vecin, nici 2ε ca în cazul a 2 vecini, ci $(1/3)\cdot(z\varepsilon)$, deoarece într-o direcție cristalografică există în medie $z/3$ vecini de ordinul întâi. Cu aceasta, relația (10.50) devine

$$\left[\frac{d^2V(r)}{dr^2}\right]_{r=r_0} = \frac{72}{r_0^2}\cdot\frac{z}{3}\cdot\varepsilon = \frac{24z\varepsilon}{r_0^2}. \qquad (10.51)$$

Înlocuind expresia de mai sus în (10.47) obținem frecvența (maximă) de oscilație:

$$\nu_E = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{24z\varepsilon}{mr_o^2}}, \qquad (10.52)$$

numită *frecvența Einstein.*

Calculele de mai sus reprezintă doar o primă aproximație, întrucât și ceilalți atomi sunt în mișcare în același timp și energia potențială a unui atom este funcție de poziția atomilor vecini. Pe de altă parte, s-a considerat că toate particulele vibrează cu aceeași frecvență. Cu toate acestea, am obținut un ordin de mărime corect pentru frecvența Einstein. Observând că viteza sunetului depinde de modulul de elasticitate și de densitate:

$$v_s = \sqrt{\frac{E}{\rho}} = \sqrt{\frac{K}{\rho}}, \qquad (10.53)$$

adică în ultimă instanță tot de $[d^2V(r)/dr^2]$ (rel. 10.21 și 10.26), ca și frecvența Einstein, vom putea calcula lungimea de undă corespunzătoare undei sonore cu frecvența ν_E. Această dependență de derivata a doua a energiei potențiale, atât a vitezei sunetului v_s cât și a frecvenței ν_E, nu este întâmplătoare. Ambele fenomene sunt determinate de proprietățile elastice ale cristalului.

Pentru *argon* solid putem efectua acest calcul folosind expresia modulului de elasticitate în volum (10.26). Lungimea de undă λ_E a sunetului cu frecvența ν_E se poate calcula din relația $\lambda = v_s/\nu_E$, în care înlocuim expresiile acestor mărimi (rel. 10.52 și 10.53):

$$\lambda_E = 2\pi \frac{\sqrt{\kappa/\rho}}{\sqrt{24z\varepsilon/mr_0^2}} = 2\pi\sqrt{\frac{4z\varepsilon}{\rho r_0^3}} \cdot \sqrt{\frac{mr_0^2}{24z\varepsilon}} = 2\pi\sqrt{\frac{m}{6mr_0}}. \quad (10.54)$$

Ţinând cont de relaţia

$$\frac{m}{\rho} = \frac{m \cdot N_A}{N_A \cdot \rho} = \frac{\mu}{N_A \cdot \rho} = \frac{V_\mu}{N_A} \approx r_0^3,$$

rezultă

$$\lambda_E = 2\pi\sqrt{\frac{r_0^3}{6r_0}} = 2\pi\sqrt{\frac{m}{6mr_0}} = \frac{2\pi}{\sqrt{6}} \cdot r_0 \cong 2{,}5r_0 \approx 2r_0. \quad (10.55)$$

Aşadar, lungimea de undă corespunzătoare undei sonore cu frecvenţa Einstein este aproximativ egală cu dublul distanţei interatomice. Ordinul de mărime al frecvenţei Einstein este de 10^{12}-10^{13} Hz, după cum rezultă din măsurări ale vitezei sunetului sau din calcule, pe baza relaţiei (10.52), în care introducem valorile cunoscute, pentru argon, ale energiei de reţea $E_r = N_A \cdot z\varepsilon/2 \cong 8700$ J/mol, masei molare $\mu = m \cdot N_A = 40$ kg/kmol, cu $r_0 = 3{,}76 \times 10^{-10}$ m.

c) O analiză riguroasă a mişcării de oscilaţie a atomilor în cristal conduce la concluzia că nu toţi atomii oscilează cu aceeaşi frecvenţă şi că *frecvenţa Einstein* este *frecvenţa maximă cu care pot oscila unii atomi*. Existenţa unui întreg spectru de frecvenţe a fost evidenţiată de neconcordanţa rezultatelor teoretice privind căldura specifică a corpurilor solide, cu datele experimentale.

După cum am văzut, măsurările de compresibilitate şi de căldură latentă ne dau informaţii asupra modului cum interacţionează atomii în cristal. Şi măsurătorile de călduri specifice ne pot da informaţii asupra modului de mişcare a atomilor în cristal. Pentru aceasta, trebuie să stabilim o relaţie între mărimile macroscopice (căldura specifică) şi mărimile microscopice (energia cinetică) caracteristice atomilor din reţeaua cristalină.

Din punct de vedere macroscopic, trebuie să precizăm că şi în cazul solidelor ne bazăm pe aceleaşi definiţii ale căldurii specifice c şi ale căldurii molare C, mărimile C_p, C_V având acelaşi înţeles ca şi la gaze. Subliniem doar faptul că diferenţa C_p-C_V este dată de relaţia generală (V.5), în care se ţine cont de egalitatea $(\partial p/\partial V)_T \cdot (\partial V/\partial T)_p \cdot (\partial T/\partial p)_V = -1$:

$$\nu(C_p - C_V) = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p =$$

$$= -T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2 \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -T \cdot \left(-\frac{1}{V} \cdot \frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2 \cdot V^2 \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T, \quad (10.56)$$

Ultima relaţie devine pentru $\nu = 1$ mol:

$$C_p - C_V = T \cdot V_\mu \cdot \alpha^2 \cdot K_{iz}, \qquad (10.57)$$

în care α este coeficientul de dilatare, V_μ-volumul molar, iar $K_{iz}=1/\kappa_T$ este modulul de compresibilitate în volum. Este evident că diferența C_p-C_V crește cu T, dar scade rapid pentru substanțele care au coeficientul de dilatare mic. De exemplu pentru argint la T=300 K, înlocuind în relația (10.57) valorile: α=5,5×10^{-6} K^{-1}, K_{iz}=10^{11} N/m^2 și V_μ=107×10^{-3} m^3/kmol, obținem:

$$C_p - C_V = 1130\ J/mol \cdot K \approx 0{,}13R. \qquad (10.58)$$

Rezultă că pentru solide (concluzia este valabilă și pentru lichide) diferența C_p-C_V este mult mai mică decât R și nu este o mărime constantă, ci depinde de temperatură, după cum se vede din rel. 10.57 și din tabelul 10.3 în care sunt prezentate valorile experimentale ale raportului $(C_p$-$C_V)/R$ pentru câteva substanțe

Măsurările de călduri specifice la solide se fac de obicei la presiune constantă, deoarece pentru a menține volumul constant sunt necesare presiuni foarte mari. Măsurând pe C_p, se poate calcula C_V cu ajutorul relației (10.57), dacă se cunosc α și K_{iz}.

Tabelul 10.3. Valorile expresiei $(C_p$-$C_V)/R$ pentru diferite substanțe solide la diferite temperaturi

Substanța	Diamant	Bor	Cupru	Plumb
T (K)	300; 900; 1173	473; 873; 1173	87; 290; 450	23; 200; 409
$\frac{C_p - C_V}{R} \cdot 10^3$	1; 3; 38	25; 84; 131	10; 75; 110	5; 110; 231

În teoria clasică nu poate fi explicată comportarea solidelor la temperaturi medii și joase. Un calcul mai riguros al căldurilor specifice nu se poate face decât în cadrul mecanicii cuantice, sau cel puțin introducând condiția de cuantificare a energiei.

d) *Teoria cuantică a căldurilor specifice (Einstein)*

Pentru a depăși dificultățile întâmpinate în cadrul teoriei clasice, Einstein a elaborat o teorie cuantică, utilizând același model de solid cristalin ca și cel din teoria clasică și bazându-se pe următoarele ipoteze.

1. Atomii (moleculele) solidului sunt echivalați cu niște oscilatori armonici ce execută oscilații în jurul poziției lor de echilibru. Fiecare atom are trei grade de libertate de oscilație, corespunzătoare celor trei direcții în spațiu după care poate oscila. Deci *N atomi* ai cristalului sunt echivalenți cu *3N oscilatori armonic liniari.*

2. Toate particulele oscilează cu aceeași frecvență, dar amplitudinile pot fi diferite. Oscilatorii sunt independenți unul față de altul, nu se influențează reciproc.

3. Energia termică transmisă sistemului de oscilatori se distribuie în cuante de energie, astfel încât unii oscilatori vor primi câte o cuantă $\varepsilon_i = h\nu$, alții câte două

$\varepsilon_2=2h\nu$, alţii câte trei $\varepsilon_3=3h\nu$ ş.a.m.d. Deci energia fiecărui oscilator este cuantificată şi nu se mai respectă echipartiţia energiei. Distribuţia oscilatorilor după energii este dată de legea de distribuţie a lui Boltzmann:

$$N_i = N_0 \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right), \qquad (10.59)$$

care ne dă numărul de oscilatori, N_i (din totalul de $3N$ oscilatori), care primesc energia $\varepsilon_i=ih\nu$, h fiind constanta lui Planck (h=6,62×10^{-34} J·s), ν frecvenţa oscilatorilor (aceeaşi pentru toţi, conform ipotezei simplificatoare a lui Einstein), iar i este un număr întreg, inclusiv zero (căci pot exista şi oscilatori care nu primesc nici o cuantă de energie). Aşadar, s-a presupus că: N_0 oscilatori au energia 0, N_1 oscilatori au energia $\varepsilon_1=h\nu$, N_2 au energia $\varepsilon_2=2h\nu$, ..., N_i oscilatori au $\varepsilon_i=ih\nu$.

Conform relaţiei lui Boltzmann (10.59), numărul de oscilatori cu energie mică (cu un număr mic de cuante $h\nu$) este mai mare decât numărul oscilatorilor cu energie mare.

Să calculăm energia medie a unui oscilator, $\bar{\varepsilon}$, făcând suma produselor dintre numărul oscilatorilor ce oscilează cu o anumită energie şi energia lor, pe care o împărţim la numărul total al oscilatorilor:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\sum_i N_i \cdot \varepsilon_i}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} N_0 \cdot ih\nu \cdot \exp(-ih\nu/kT)}{\sum_{i=0}^{\infty} N_0 \cdot \exp(-ih\nu/kT)} = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} ih\nu \cdot \exp(-ih\nu/kT)}{\sum_{i=0}^{\infty} \exp(-ih\nu/kT)}. \qquad (10.60)$$

Energia fiind distribuită în cuante $h\nu$, având deci o variaţie discretă, se operează cu sume. Limita superioară a acestor sume se consideră ∞, întrucât exponenţiala scade foarte repede odată cu creşterea lui i şi contribuţia termenilor cu i foarte mare la suma totală este neglijabilă.

Dacă notăm $1/kT=x$ şi ţinem cont de relaţia

$$\frac{\partial}{\partial x}\ln\left(e^{-ih\nu x}\right) = \frac{1}{e^{-ih\nu x}} \cdot \frac{\partial}{\partial x}\left(e^{-ih\nu x}\right) = \frac{-ih\nu \cdot e^{-ih\nu x}}{e^{-ih\nu x}},$$

atunci putem scrie pe $\bar{\varepsilon}$ sub forma:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{h\nu \sum_{i=0}^{\infty} i \cdot \exp(-ih\nu/kT)}{\sum_{i=0}^{\infty} \exp(-ih\nu/kT)} = -\frac{\partial}{\partial x}\left[\ln \sum_{i=0}^{\infty} \exp(-ih\nu x)\right] = \qquad (10.61).$$

$$= -\frac{\partial}{\partial x}\left[\left(1 + e^{-h\nu x} + e^{-2h\nu x} + \ldots\right)\right]$$

Trecând de la x la $1/kT$ obţinem:

$$\bar{\varepsilon} = -\frac{\partial}{\partial\left(\frac{1}{kT}\right)}\sum_{i=0}^{\infty} e^{-ih\nu/kT} = -\frac{\partial}{\partial\left(\frac{1}{kT}\right)}\ln Z\,, \qquad (10.62)$$

unde am notat cu

$$Z = \sum_{i=0}^{\infty} e^{-ih\nu/kT} = 1 + e^{-h\nu/kT} + e^{-2h\nu/kT} + \ldots, \qquad (10.63)$$

mărimea fizică numită *suma de stare*. Cu ajutorul ei, (10.62) se mai poate scrie ca

$$\bar{\varepsilon} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T}(\ln Z)\,. \qquad (10.64)$$

Pentru a evalua $\bar{\varepsilon}$, trebuie să calculăm pe Z din (10.63) ca fiind suma termenilor unei progresii geometrice cu raţia $q=e^{-h\nu/kT}$, având un număr infinit de termeni, $a_1+a_2+\ldots a_i+\ldots = a_1/(1-q)$. Astfel că se poate scrie:

$$\sum_{i=0}^{\infty} e^{-ih\nu/kT} = \frac{1}{1-e^{-h\nu/kT}},$$

iar expresia energiei medii (10.62) devine

$$\bar{\varepsilon} = -\frac{\partial}{\partial\left(\frac{1}{kT}\right)}\ln\frac{1}{1-e^{-h\nu/kT}} = \frac{\frac{\partial}{\partial(1/kT)}\left(\frac{1}{1-e^{-h\nu/kT}}\right)}{1-e^{-h\nu/kT}}. \qquad (10.65)$$

Efectuând calculele, obţinem energia medie a unui oscilator în teoria Einstein:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT}-1}. \qquad (10.66)$$

Reamintim că teoria clasică dă $\bar{\varepsilon} = kT$. Trebuie să menţionăm de asemenea că energia medie (10.66) reprezintă numai energia de agitaţie termică şi nu cuprinde energia de zero, $\varepsilon_0=h\nu/2$, pe care o au toţi oscilatorii la temperatura 0 K. Energia internă pentru un mol de substanţă la 0 K este $U_0=3N_A\cdot\varepsilon_0$, reprezentând energia de interacţiune a tuturor atomilor din sistem, aflaţi în poziţiile de echilibru din nodurile reţelei cristaline, la 0 K. Această energie depinde numai de volumul specific al corpului şi nu de temperatura lui, deci nu contribuie la căldura specifică.

Energia internă de agitaţie termică se calculează înmulţind energia medie a unui oscilator, cu numărul oscilatorilor ($3N$) din cristal. Într-un mol fiind N_A atomi, energia internă devine

$$U = 3N_A\cdot\varepsilon = \frac{3N_A\cdot h\nu}{e^{h\nu/kT}-1}. \qquad (10.67)$$

Observăm că la temperaturi mari, când este valabilă inegalitatea $h\nu<<kT$, se poate aproxima $e^{h\nu/kT}\approx 1+h\nu/kT$ şi energia cinetică medie a unui oscilator devine $\bar{\varepsilon} = kT$; deci capătă valoarea atribuită prin legea echipartiţiei energiei pe grade de libertate. Aşadar, la temperaturi înalte, expresia cuantică (10.66) a lui $\bar{\varepsilon}$ coincide cu cea clasică. Dacă introducem o temperatură caracteristică (Einstein) θ_E, ca limită inferioară a temperaturilor

BCU IAŞI / CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

înalte, prin egalitatea $h\nu=k\theta_E$, obținem condiția analitică $T>>\theta_E$, pentru aplicabilitatea echipartiției energiei pe grade de libertate.

Se poate calcula și căldura molară la volum constant prin derivarea expresiei energiei interne (10.67) în raport cu temperatura:

$$C_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V=3N_A\cdot h\nu\cdot\left(e^{h\nu/kT}-1\right)^2\cdot\left(\frac{h\nu}{kT^2}\right)\cdot e^{h\nu/kT}=3N_A\cdot k\frac{(h\nu/kT)^2\cdot e^{h\nu/kT}}{\left(e^{h\nu/kT}-1\right)^2}.$$

În final, se obține:

$$C_V=3R\frac{e^{h\nu/kT}}{\left(e^{h\nu/kT}-1\right)^2}\cdot\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 \qquad (10.68)$$

și se obține *relația lui Einstein* pentru căldura molară a solidelor.

La temperaturi mari, când are loc inegalitatea $h\nu<<kT$ și, ca urmare, este valabilă din nou aproximarea $e^{kv/kT}\approx 1+h\nu/kT$, relația lui Einstein se reduce la $C_V=3R$, incluzând astfel rezultatul teoriei clasice, în concordanță cu legea Dulong-Petit.

La temperaturi joase, $T\to 0$, $h\nu$ devine mult mai mare decât kT, putându-se neglija 1 în raport cu celălalt termen de la numitorul relației lui Einstein, care devine:

$$C_V=3R\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2\cdot e^{h\nu/kT}. \qquad (10.69)$$

Întrucât exponențiala variază cu temperatura mai repede decât $1/T^2$, C_V tinde la zero când T tinde la zero, ceea ce este în concordanță cu experimentul și cu principiul al III-lea al termodinamicii.

Cu toate acestea, relația lui Einstein dă numai o descriere calitativă a variației căldurii molare a solidelor cu temperatura. Teoria dă o variație exponențială la temperaturi joase, în timp ce experimental se constată o variație mai lentă. Conform teoriei, temperatura caracteristică θ_E este aceeași pentru toate solidele și la această temperatură toate solidele au aceeași căldură molară:

$$C_V(T=\theta_E)=3R\frac{exp(\theta_E/T)}{\left[exp(\theta_E/T)-1\right]^2}\left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2\approx 2{,}78\ \text{K}. \qquad (10.70)$$

În realitate, căldura molară atinge valoarea $3R$ la diferite temperaturi pentru diferite substanțe, ceea ce arată că temperatura caracteristică Einstein, θ_E, nu este aceeași pentru toate substanțele (fig. 10.29).

Având în vedere definirea lui θ_E, relația lui Einstein se mai poate scrie astfel:

$$C_V=3R\cdot f(\theta_E/T), \qquad (10.71)$$

ceea ce arată că valoarea lui C_V crește cu θ_E, deci cu ν, iar frecvența de oscilație este cu atât mai mare, cu cât energia de legătură este mai mare și masa atomică mai mică (rel.10.52). Ne explicăm astfel, calitativ, variația căldurii molare de la un element la altul.

Neajunsurile teoriei lui Einstein se datorează ipotezei simplificatoare că oscilatorii nu interacționează între ei și oscilează toți cu aceeași frecvență. Valoarea acestei frecvențe se alege astfel încât căldura molară calculată după relația (10.68) să fie în concordanță cu datele experimentale. Debye a perfecționat teoria lui Einstein păstrând ideea principală, dar

admițând existența unui *spectru de frecvențe* cu care oscilează atomii în rețea. Întrucât numărul atomilor este finit, iar numărul frecvențelor posibile este infinit, Debye admite că spectrul de frecvențe al oscilatorilor dintr-un solid este limitat de o *frecvență maximă* ν_m. În raport cu această frecvență limită se definește temperatura Debye, θ_D, prin relația:

$$k\theta_D = h\nu_m . \tag{10.72}$$

Temperatura Debye delimitează domeniul temperaturilor înalte de domeniul temperaturilor joase, pentru o substanță dată. În tabelul 10.4 sunt indicate câteva valori ale temperaturilor Debye pentru unele substanțe.

Tabelul 10.4. Temperaturi Debye ale unor elemente

Elementul chimic	Pb	Na	Cu	Fe	Al	C (diamant)	Be	Mo
θ_D (K)	95	161	340	360	375	1850	1200	425

Faptul că anumite elemente nu satisfac legea Dulong-Petit la temperatura ambiantă se explică prin aceea că această temperatură este joasă în comparație cu θ_D pentru substanța respectivă.

Teoria lui Debye redă mai bine variația căldurii specifice a solidelor în funcție de temperatură, inclusiv diferențele ce există între diferite substanțe.

Cu titlu informativ, indicăm expresia energiei interne pentru un kmol de substanță cristalină:

$$U = 9R\left(\frac{T^4}{\theta_D{}^3}\right)\int_0^{\theta_D/T}\frac{y^3 dy}{e^y - 1}, \tag{10.73}$$

unde y reprezintă $h\nu/kT$. Integrala de mai sus nu poate fi rezolvată analitic și se găsește tabelată. Pentru temperaturi mult mai mari decât θ_D, formula (10.73) se reduce la cazul clasic. Contribuția electronilor la căldura specifică și la energia internă a solidului se ia în considerație prin termeni suplimentari în relațiile (10.71, 10.73).

Temperatura Debye, θ_D, este acea temperatură la care pot fi excitate toate oscilațiile normale ale rețelei cristaline, inclusiv cea cu frecvența ν_m. Mărind temperatura cristalului peste valoarea lui θ_D, nu apar noi frecvențe de oscilație în cristal, ci crește numai energia medie a oscilațiilor normale deja existente în cristal.

Măsurarea capacității calorice și a dependenței sale de temperatură sunt deosebit de importante în studiul solidelor, întrucât dau informații asupra naturii oscilațiilor atomilor în rețea și asupra unor transformări de fază ce au loc în cristale, care sunt însoțite de diferite anomalii ale căldurii specifice.

10.3.4. Oscilații anarmonice. Dilatarea solidelor

La temperaturi suficient de joase, oscilațiile atomilor în rețea sunt de amplitudine mică (vezi § 10.3.3, a) și, ca urmare, sunt oscilații armonice.

Pentru simplificare, presupunem că sistemul considerat (doi atomi vecini care interacționează numai între ei) are energia reprezentată printr-o dependență

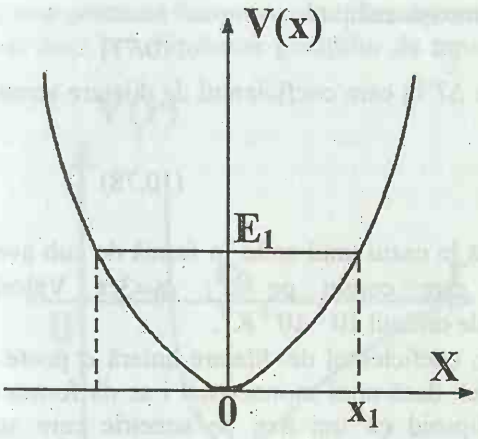


Fig. 10.32

parabolică de distanță (fig. 10.32). Luând axele de coordonate cu originea în punctul de minim, ecuația parabolei este $V(x)=\alpha x^2/2$. Dacă sistemul are energia E_1, atunci oscilează cu amplitudinea x_1 dedusă din relația $E_1=\alpha x_1^2/2$. Figura 10.32 ne indică modul grafic de a afla valoarea lui x_1 corespunzător energiei E_1, bazându-ne pe faptul că, pentru $x=x_1$, toată energia sistemului este în întregime energie potențială.

În concepția clasică, la temperaturi joase, atomii din solid se află la fundul gropii de potențial (fig. 10.32). Când se află la temperatura T, energia medie a oscilatorului este kT. Atomul oscilează în interiorul gropii de potențial, dar din cauza interacțiunii cu atomii vecini, oscilațiile nu mai sunt strict armonice.

Amplitudinile cu care oscilează atomii într-un cristal sunt mici în comparație cu distanțele interatomice (sub 10 %), chiar în apropierea temperaturii de topire, dar interacțiunea cu atomii vecini determină caracterul anarmonic al oscilațiilor.

Experimental se constată că prin încălzirea unui solid (sub formă de bară sau fir) de la temperatura T_0 până la temperatura T, acesta își mărește (sunt și excepții) lungimea de la l_0 la l, după legea:

$$l = l_0[1+\bar{\alpha}(T-T_0)] = l_0(1+\bar{\alpha}\cdot\Delta T)\,. \qquad (10.74)$$

Din ultima relație rezultă expresia coeficientului mediu (pe intervalul de temperatură ΔT) de dilatare liniară, la presiune constantă (de obicei presiunea atmosferică):

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{l_0}\left(\frac{\Delta l}{\Delta T}\right)_p, \qquad (10.75)$$

unde $\Delta l=l-l_0$ este variația lungimii barei când temperatura variază cu $\Delta T=T-T_0$. Coeficientul de dilatare liniară se definește în mod riguros ca:

$$\alpha = \frac{1}{l}\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_p, \qquad (10.76)$$

exprimând variația relativă a lungimii cu temperatura. Dacă valoarea sa este constantă în intervalul de temperatură ΔT, atunci ea coincide cu valoarea medie (10.75).

În cazul dilatării în volum, se cunoaşte relaţia:

$$V = V_0(1+\alpha_V \cdot \Delta T), \qquad (10.77)$$

valabilă pentru intervale de temperatură ΔT în care coeficientul de dilatare termică în volum (la presiune constantă),

$$\alpha_V = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \qquad (10.78)$$

este constant. Având în vedere faptul că în cazul unui solid în formă de cub avem $V_0=l_0^3$, rezultă (neglijând termenii care conţin pe α^2) $\alpha_V=3\alpha$. Valorile experimentale cunoscute pentru α sunt de ordinul 10^{-5}-10^{-3} K^{-1}.

Datorită anizotropiei cristalelor, coeficientul de dilatare liniară α poate să varieze cu direcţia cristalografică. Astfel, dacă unui monocristal i se dă forma de sferă, după încălzire el devine un elipsoid cu trei axe de simetrie care sunt determinate de axele principale ale cristalului. Coeficienţii de dilatare termică după cele trei axe cristalografice se numesc *coeficienţi principali de dilatare* (α_1, α_2, α_3), iar coeficientul de dilatare în volum este $\gamma=\alpha_1+\alpha_2+\alpha_3$. În cazul cristalelor cu simetrie cubică, avem $\alpha_1=\alpha_2=\alpha_3=\alpha$ şi $\gamma=3\alpha$.

Coeficienţii de dilatare termică depind de temperatură în acelaşi mod ca şi capacitatea calorică; la temperaturi joase, α şi γ scad cu micşorarea temperaturii proporţional cu T^3 şi tind la zero dacă $T\to 0$ K. Aceasta se datorează faptului că atât dilatarea termică, cât şi capacitatea calorică se explică prin oscilaţiile anarmonice ale atomilor.

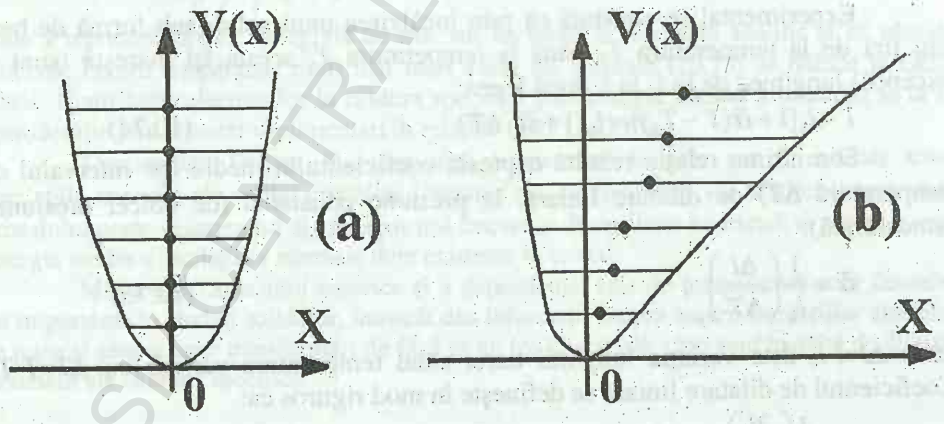


Fig. 10.33

Pentru a explica fenomenul de dilatare termică, să încercăm o corelare a coeficientului de dilatare cu expresia energiei potenţiale de interacţiune $V(r)$.

De la început trebuie subliniat faptul că un solid în care atomii ar executa numai oscilaţii perfect armonice, într-o groapă de potenţial parabolică (fig.10.33,

a), n-ar prezenta fenomene de dilatare termică. Creşterea amplitudinilor oscilaţiilor n-ar duce la schimbarea poziţiilor de repaus, din nodurile reţelei cristaline. Dacă

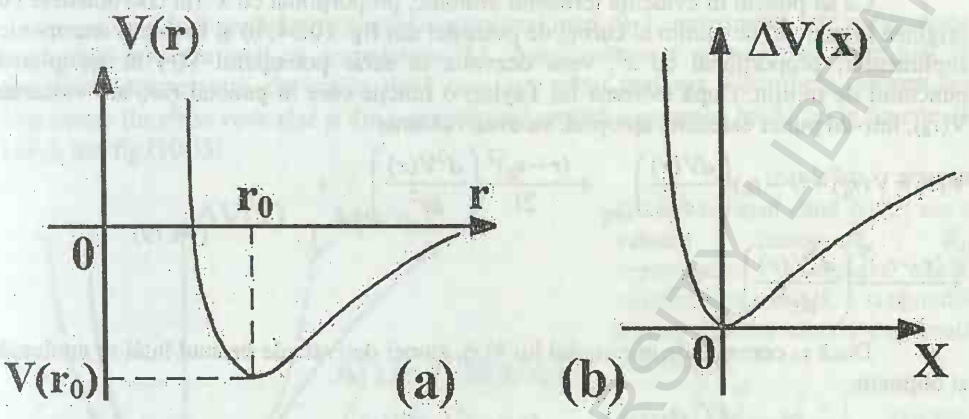


Fig. 10.34

groapa de potenţial este asimetrică (fig.10.33, b), atunci o creştere a amplitudinii de oscilaţie va duce la o creştere a distanţei interatomice, deci la o dilatare a corpului. Asimetria curbei $V(x)$ exprimă faptul că este mai greu să apropii doi atomi unul de altul, decât să-i faci să se îndepărteze.

Pentru a calcula valoarea coeficientului de dilatare liniară α (sau în volum $\alpha_V=3\alpha$), trebuie să luăm în considerare tocmai asimetria gropii de potenţial, fapt neglijat până acum. Notând cu r_0 (fig.10.34, a) valoarea lui r corespunzătoare minimului curbei $V(r)$, vom observa că ea reprezintă distanţa între doi atomi vecini la temperatura $T=0$ K. Notând cu $x=r-r_0$ deplasarea faţă de poziţia de echilibru, putem reprezenta funcţia într-un sistem de axe cu originea în punctul de minim al curbei (fig.10.34, b). Procedeul aplicat în continuare va fi următorul. Vom afla limitele lui x între care oscilează o pereche de atomi, când energia lor este dată, iar apoi vom calcula valoarea medie $\overline{x}$. Întrucât elongaţia pozitivă este mai mare decât cea negativă, valoarea medie a lui x va fi diferită de zero. Raportul $\overline{x}/x_0$ reprezintă tocmai dilatarea liniară totală ($\Delta l/l_0=\alpha\cdot\Delta T$) între o pereche de atomi, când solidul este încălzit cu ΔT grade. Prin diferenţiere în raport cu T, vom obţine coeficientul de dilatare liniară α. Procedeul este doar aproximativ, deoarece nu ia în considerare prezenţa atomilor vecini, însă este suficient de bun pentru a prevedea ordinul de mărime al coeficientului de dilatare, α.

Potenţialul parabolic neputând furniza date privind dilatarea, vom utiliza un potenţial Lennard-Jones de tip (9.13), care descrie suficient de bine interacţiunile din

cristalele moleculare şi dă o primă aproximaţie pentru interacţiunile din cristalele metalice, dar fără a avea o justificare fizică riguroasă pentru acest din urmă caz.

Ca să punem în evidenţă termenul armonic, proporţional cu x^2 (în coordonatele cu originea în punctul de minim al curbei de potenţial din fig. 10.34, b) şi termenul anarmonic suplimentar, proporţional cu x^3, vom dezvolta în serie potenţialul $V(r)$ în apropierea punctului de minim. După teorema lui Taylor, o funcţie care în punctul $r=r_0$ are valoarea $V(r_0)$, într-un punct oarecare, apropiat, va avea valoarea

$$V(r)=V(r_0)+(r-r_0)\left(\frac{dV(r)}{dr}\right)_{r=r_0}+\frac{(r-r_0)^2}{2!}\left(\frac{d^2V(r)}{dr^2}\right)_{r=r_0}+$$
$$+\frac{(r-r_0)^3}{3!}\left(\frac{d^3V(r)}{dr^3}\right)_{r=r_0}+\ldots \qquad (10.79)$$

Dacă r_0 corespunde minimului lui $V(r)$, atunci derivata de ordinul întâi se anulează şi obţinem:

$$V(r)-V(r_0)=\frac{(r-r_0)^2}{2!}\left(\frac{d^2V(r)}{dr^2}\right)_{r=r_0}+\frac{(r-r_0)^3}{3!}\left(\frac{d^3V(r)}{dr^3}\right)_{r=r_0}+\ldots, \qquad (10.80)$$

în care am notat, ca şi mai sus, $r-r_0=x$, pentru a trece în noul sistem de coordonate (fig.10.36, b).

Alegem pentru $V(r)$ expresia potenţialului Lennard-Jones (9.13)

$$V(r)=12\varepsilon\left[\frac{1}{12}\left(\frac{r_0}{r}\right)^{12}-\frac{1}{6}\left(\frac{r_0}{r}\right)^{6}\right], \qquad (10.81)$$

ale cărui derivate de ordinul al doilea şi al treilea sunt (vezi § 10.9.4)

$$\frac{d^2V(r)}{dr^2}=\frac{12\varepsilon}{r_0^2}\left[13\left(\frac{r_0}{r}\right)^{14}-7\left(\frac{r_0}{r}\right)^{8}\right],$$

cu

$$\left(\frac{d^2V(r)}{dr^2}\right)_{r=r_0}=\frac{72\varepsilon}{r_0^2}, \qquad (10.82)$$

respectiv

$$\frac{d^3V(r)}{dr^3}=-\frac{12\varepsilon}{r_0^3}\left[13\cdot14\left(\frac{r_0}{r}\right)^{15}-7\cdot8\left(\frac{r_0}{r}\right)^{9}\right],$$

cu

$$\left(\frac{d^3V(r)}{dr^3}\right)_{r=r_0}=-\frac{1512\varepsilon}{r_0^3}. \qquad (10.83)$$

Introducând aceste valori în relaţia (10.80), obţinem valoarea creşterii energiei potenţiale interatomice în raport cu valoarea ei minimă:

BCU IAŞI / CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

$$V(r)-V(r_0)=\Delta V(x)=36\varepsilon\left(\frac{x}{r_0}\right)^2-252\varepsilon\left(\frac{x}{r_0}\right)^3. \qquad (10.84)$$

Chiar dacă neglijăm termenii la puteri mai mari de 3, aproximaţia este suficient de bună când x/r_0 este egal cu aproximativ 0,1. Amplitudinea x nu este mai mare nici în apropierea temperaturii de topire, după cum am arătat mai sus. Contribuţia termenului anarmonic (în x^3) se vede clar şi din reprezentarea grafică a expresiei lui $\Delta V(x)$ în funcţie de (x/r_0), din fig.(10.35).

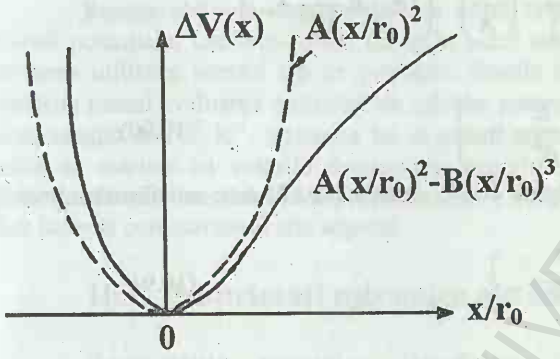


Fig. 10.35

Să rezolvăm ecuaţia (10.84) în cazul când $\Delta V(x)$ are o valoare cunoscută, E_1, reprezentând energia totală, cinetică şi potenţială, a sistemului format din doi atomi, exprimată sub forma:

$$E_1=A\left(\frac{x}{r_0}\right)^2-B\left(\frac{x}{r_0}\right)^3, \qquad (10.85)$$

în care am introdus, pentru uşurinţa scrierii, constantele $A=36\varepsilon$ şi $B=252\varepsilon$. Putem rezolva această ecuaţie prin aproximaţii succesive. Întâi neglijăm complet termenul al doilea, $B(x/r_0)^3$, rezultând

$$\frac{E_1}{A}=\left(\frac{x}{r_0}\right)^2,$$

de unde obţinem:

$$\left(\frac{x}{r_0}\right)_1=\sqrt{\frac{E_1}{A}} \text{ şi } \left(\frac{x}{r_0}\right)_2=-\sqrt{\frac{E_1}{A}}. \qquad (10.86)$$

Acum putem utiliza această valoare aproximativă a lui x/r_0 pentru a calcula al doilea termen. Scriem ecuaţia completă sub forma

$$E_1=A\left(\frac{x}{r_0}\right)^2-B\left(\frac{x}{r_0}\right)^2\left(\frac{x}{r_0}\right)=\left(\frac{x}{r_0}\right)^2\left[A-B\left(\frac{x}{r_0}\right)\right], \qquad (10.87)$$

din care rezultă ecuaţia:

$$\left(\frac{x}{r_0}\right)^2=\frac{E_1}{A-B\cdot(x/r_0)}=\frac{E_1}{A\mp B\sqrt{E_1/A}}$$

cu cele două soluţii

$$\left(\frac{x}{r_0}\right)_{1,2}=\left(\frac{E_1}{A\mp B\sqrt{E_1/A}}\right)^{1/2} \text{ şi } \left(\frac{x}{r_0}\right)_{3,4}=-\left(\frac{E_1}{A\mp B\sqrt{E_1/A}}\right)^{1/2}. \qquad (10.88)$$

BCU "LUCIAN BLAGA" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Utilizând dezvoltarea în serie

$$\frac{1}{1\pm x}=1\mp\frac{1}{2}x+\ldots,$$

se poate scrie:

$$\left(\frac{x}{r_0}\right)_{1,2}=\left(\frac{E_1}{A}\right)^{1/2}\left(\frac{1}{1\mp(B/A)(E_1/A)^{1/2}}\right)^{1/2}=$$

$$=\left(\frac{E_1}{A}\right)^{1/2}\frac{1}{\sqrt{1\mp B(E_1^{1/2}/A^{3/2})}}=\left(\frac{E_1}{A}\right)^{1/2}\left(1\pm\frac{1}{2}B\frac{E_1^2}{A^{3/2}}+\ldots\right), \quad (10.89)$$

respectiv:

$$\left(\frac{x}{r_0}\right)_{3,4}=-\left(\frac{E_1}{A}\right)^{1/2}\left(1\pm\frac{1}{2}B\frac{E_1^2}{A^{3/2}}+\ldots\right). \quad (10.90)$$

După cum se vede şi din figura 10.37, ecuaţia (10.85) este satisfăcută numai de soluţiile

$$\left(\frac{x}{r_0}\right)_1=\left(\frac{E_1}{A}\right)^{1/2}\left(1+\frac{1}{2}B\frac{E_1^2}{A^{3/2}}+\ldots\right). \quad (10.91)$$

şi

$$\left(\frac{x}{r_0}\right)_2=-\left(\frac{E_1}{A}\right)^{1/2}\left(1-\frac{1}{2}B\frac{E_1^2}{A^{3/2}}+\ldots\right). \quad (10.92)$$

Valoarea lor medie se află prin adunare şi împărţire la 2:

$$\left(\frac{\bar{x}}{r_0}\right)=\frac{1}{2}\left[\left(\frac{x}{r_0}\right)_1+\left(\frac{x}{r_0}\right)_2\right]=\frac{1}{2}\left[\left(\frac{E_1}{A}\right)^{1/2}\cdot\frac{B\cdot E_1^{1/2}}{A^{3/2}}\right]=\frac{B\cdot E_1}{2A^2}. \quad (10.93)$$

Introducând mai sus valorile lui A şi B, rezultă:

$$\left(\frac{\bar{x}}{r_0}\right)=\frac{252\cdot\varepsilon\cdot E_1}{2(36\varepsilon)^2}=\frac{7}{72}\cdot\frac{E_1}{\varepsilon}. \quad (10.94)$$

Am obţinut astfel dilatarea totală corespunzătoare energiei E_1 a atomilor care oscilează. Coeficientul de dilatare liniară α este dat de derivata în raport cu temperatura a acestei mărimi

$$\alpha=\frac{7}{72\varepsilon}\cdot\frac{dE_1}{dT}. \quad (10.95)$$

Întrucât E_1 este energia unui singur atom care oscilează pe o singură direcţie, iar căldura molară la presiune constantă C_p este egală cu dE/dT, în care E este energia medie a N_A atomi, care oscilează pe trei direcţii, rezultă $E_1=E/3N_A$ şi $C_p=3N_A(dE_1/dT)$. Ca urmare, coeficientul de dilatare capătă expresia:

$$\alpha=\frac{7}{72\varepsilon}\cdot\frac{C_p}{3N_A}. \quad (10.96)$$

BCU TIMIŞOARA CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Introducând valorile cunoscute ale lui ε şi C_p, obţinem pentru α o valoare de acelaşi ordin de mărime cu cele măsurate în cazul diferitelor substanţe solide. Într-adevăr, la temperaturi ridicate, unde este valabilă legea clasică a echipartiţiei energiei pe grade de libertate, căldura molară a corpurilor solide este aproximativ egală cu $3R$ (legea Dulong-Petit), iar diferenţa dintre C_p şi C_V este mică. Înlocuind valoarea lui $C_p \approx C_V \approx 3N_A \cdot k$, rezultă expresia lui α:

$$\alpha \cong \frac{7}{72\varepsilon} \cdot \frac{3N_A \cdot k}{3N_A} = \frac{7}{72} \cdot \frac{k}{\varepsilon} \square \frac{1}{10} \frac{k}{\varepsilon}. \qquad (10.97)$$

Relaţia obţinută este valabilă în cazul cristalelor moleculare, pentru care este valabil potenţialul Lennard-Jones, dar şi în cazul metalelor, deşi nu avem o justificare în favoarea utilizării acestui tip de potenţial. Erorile care se fac nu sunt prea mari, dacă urmărim numai evaluarea ordinului de mărime pentru α. Pentru argon avem $k/\varepsilon \approx 1/150$, de unde rezultă $\alpha \approx 10^{-3}$ K^{-1}. Valoarea lui α pentru argon (dar şi pentru metale) concordă ca ordin de mărime cu valorile determinate experimental. Aceasta este o dovadă că am identificat corect mecanismul dilatării termice a solidelor. Pentru un calcul riguros trebuie însă luate în considerare şi alte aspecte.

10.4. Proprietăţi mecanice ale solidelor

Proprietăţile mecanice (elasticitate, rigiditate, duritate, ductilitate, rezistenţă la uzură) pot fi considerate cele mai tipice proprietăţi ale solidelor. Aceste proprietăţi sunt deosebit de importante în aplicaţii industriale, în construcţii de clădiri, de instalaţii etc.; este semnificativ faptul că denumirea unora dintre perioadele de referinţă în istoria civilizaţiei reflectă denumirea solidelor ale căror proprietăţi mecanice au marcat un salt definitoriu în dezvoltarea omenirii-epoca de piatră, epoca bronzului, epoca fierului.

Deformarea unui solid reprezintă schimbarea dimensiunilor sale şi deci a volumului, însoţită în cele mai multe cazuri şi de o schimbare a formei, produsă de acţiuni mecanice exterioare (tracţiune, comprimare, forfecare, lovire, torsiune), de o schimbare a temperaturii corpului (dilatare, v. § 10.3.4), dar şi de acţiuni electrice, magnetice (electrostricţiune, magnetostricţiune) etc. În anumite situaţii (compresie triaxială sau hidrostatică), forma corpului solid nu se schimbă.

În timpul deformării, particulele din nodurile reţelei cristaline sunt deplasate din poziţiile de echilibru iniţiale în noile poziţii. Acestei deplasări i se opun forţele de interacţiune între particule; în corpul deformat se dezvoltă *forţe interne elastice* care echilibrează forţele externe aplicate corpului.

10.4.1. Elasticitatea solidelor. Legea lui Hooke

Sub acţiunea unor forţe exterioare, corpurile solide suferă *deformaţii elastice*, care dispar după suprimarea forţelor care le-au produs şi *deformaţii*

plastice, care se mențin parțial și după suprimarea forțelor. Indiferent de modul cum sunt supuse solicitărilor corpurile solide cristaline, deformările care apar se pot reduce la două tipuri de deformații elementare: *tracțiune* sau *întindere* (comprimare) și *forfecare* sau *alunecare*, la care se pot reduce atât încovoierea cât și torsiunea.

Tensiunea σ (*efortul unitar*) este mărimea fizică egală cu modulul forței elastice $\vec{F_e}$ pe unitatea de arie a secțiunii transversale a corpului:

$$\sigma = \frac{dF_e}{dS}, \qquad (11.98)$$

iar dacă forța aplicată este constantă pe întreaga suprafață, avem $\sigma = F/S$.

Tensiunea este numită *normală* dacă forța dF_e este perpendiculară pe suprafața de arie dS și *tangențială* sau de *forfecare*, dacă forța este tangentă la această suprafață.

De obicei, deformarea se exprimă în unități relative,

$$\varepsilon = \frac{x_1 - x_0}{x_0} = \frac{\Delta x}{x_0}, \qquad (11.99)$$

deformația relativă (convențională) ε fiind definită aici în mod convențional ca raportul dintre deformația absolută Δx (alungirea unui fir de exemplu) și valoarea inițială x_0 (lungimea inițială a firului).

Deformația reală se calculează luând la numitor nu valoarea inițială constantă x_0, ci mărimea variabilă x ce se modifică în timpul deformării:

$$e = \int_{x_0}^{x_1} \frac{dx}{x} = \ln\frac{x_1}{x_0} = \ln(1+\varepsilon), \qquad (11.100)$$

Având în vedere egalitatea $x_1/x_0 = 1+\varepsilon$, pentru deformații relative ε mici, se poate utiliza dezvoltarea în serie:

$$\ln(1+\varepsilon) = \varepsilon - \frac{\varepsilon^2}{2} + \frac{\varepsilon^3}{3} - \ldots \approx \varepsilon,$$

așadar, deformația reală este practic egală cu deformația relativă, $e \approx \varepsilon$.

Legea lui Hooke (Robert Hooke, 1635-1703) arată că, într-o deformare elastică, tensiunea σ este proporțională cu alungirea relativă:

$$\sigma = k \cdot \varepsilon, \qquad (11.111)$$

unde k este modulul de elasticitate (sau constanta de rigiditate elastică), numeric egal cu tensiunea ce se dezvoltă pentru o deformare relativă egală cu unitatea. Mărimea $a = 1/k$ se numește deformabilitatea corpului sau constanta de flexibilitate. Legea lui Hooke este valabilă numai între anumite limite bine definite (σ în interiorul domeniului de proporționalitate).

(a) Întinderea (comprimarea)

În cazul întinderii, o bară de lungime inițială l_0 și secțiune transversală S_0 se va lungi cu $\Delta l=l_1-l_0$ sub acțiunea unei forțe normale constante, de modul F, în direcția de acțiune a forței și se va contracta în direcție perpendiculară. *Alungirea relativă* sau *deformarea liniară specifică* medie este prin convenție

$$\varepsilon=\frac{l_1-l_0}{l_0}=\frac{1}{l_0}\int_{l_0}^{l} dl, \qquad (10.112)$$

dl fiind deformația elementară absolută.

Considerând axa de întindere OX și având $x_1=l_1$, $x_0=l_0$, $\varepsilon_x=\varepsilon$, legea lui Hooke se scrie în forma:

$$\sigma_x=E\cdot\varepsilon_x, \qquad (10.113)$$

unde E poartă numele de *modul de elastitate longitudinal* sau *modulul lui Young*, mărime dependentă de natura materialului.

Alungirea barei pe direcția OX este însoțită de contracția transversală a barei pe direcțiile perpendiculare OY și OZ (fig. 10.36). Raportul dintre contracția transversală ($\varepsilon_y=\varepsilon_z=\varepsilon_T$) și deformația longitudinală (ε_x) este o mărime constantă, μ, caracteristică materialului respectiv, numită *coeficientul lui Poisson* (coeficientul de contracție transversală):

$$\mu=\frac{\varepsilon_T}{\varepsilon}=\frac{\varepsilon_y}{\varepsilon_x}=\frac{\varepsilon_z}{\varepsilon_x}, \qquad (10.114)$$

în funcție de care se poate exprima contracția transversală:

$$\varepsilon_y=\varepsilon_z=-\mu\cdot\varepsilon_x=-\mu\cdot\frac{\sigma_x}{E} \qquad (10.115)$$

(semnul minus descriind tocmai contractarea transversală a barei, care însoțește alungirea sa). În cazul mediilor elastice și izotrope, μ are valoarea de aproximativ 0,25, iar pentru materiale metalice policristaline, de circa 0,33. După cum se poate vedea din relația (10.115), în timpul întinderii unei bare, contracțiile transversale sunt proporționale cu alungirea relativă, ε_x.

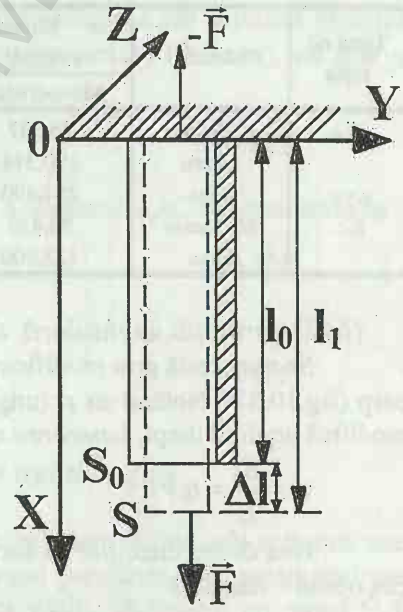


Fig. 10.36

Deformarea volumică relativă a barei va fi:

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\varepsilon_V = \frac{x_1 y_1 z_1 - x_0 y_0 z_0}{x_0 y_0 z_0} = \frac{x_0(1+\varepsilon_x) y_0(1-\varepsilon_y) z_0(1-\varepsilon_z) - x_0 y_0 z_0}{x_0 y_0 z_0} = \quad (10.116)$$

$$= (1+\varepsilon_x)(1-\varepsilon_y)(1-\varepsilon_z) - 1 = (1+\varepsilon_x)(1-\mu\varepsilon_x)^2 - 1$$

unde s-a ţinut cont de relaţiile de definiţie de forma (10.112) şi de (10.114), iar x_1, y_1, z_1 reprezintă dimensiunile barei solicitate la întindere, în timp ce x_0, y_0, z_0 notează dimensiunile iniţiale ale barei nedeformate. Dacă ţinem cont că $\varepsilon_x = \sigma/E$ este în general foarte mic (E are valori de ordinul 10^{11} N/m^2 la metale, după cum se vede din tabelul 10.6), putem neglija puterile lui ε_x şi obţinem:

$$\varepsilon \cong \varepsilon_x(1-2\mu). \quad (10.117)$$

Volumul final al barei va fi:

$$V_1 = V_0 + \varepsilon_V \cdot V_0 = V_0 + (1-2\mu)\cdot\frac{\sigma_x}{E}\cdot V_0 = V_0 + \Delta V, \quad (10.118)$$

mai mare decât cel iniţial, întrucât μ este sub 0,5 ceea ce se confirmă experimental.

Tabelul 10.5. Modulul de elasticitate la metale

Tipul de reţea	Metalul	Modul de elasticitate longitudinal, E (10^9 N/m^2)		Modul de elasticitate transversal, G (10^9 N/m^2)	
		Monocristale	Policristale	Monocristale	Policristale
c.f.c.	Aluminiu	75,537	70,632	28,449	26,487
	Cupru	190,314	118,701	75,537	43,164
c.v.c.	Fier	284,490	203,934	115,758	82,404
h.c.	Magneziu	50,423	44,143	17,850	17,658
	Zinc	123,900	98,100	48,755	26,297

(b) Deformaţia unghiulară, de forfecare sau de alunecare

Se manifestă prin modificarea unghiurilor dintre elementele liniare ale unui corp (fig.10.37). Notând cu α (unghi de alunecare) valoarea unghiulară cu care se modifică unghiul drept, *lunecarea specifică* se defineşte prin relaţia

$$\alpha = \frac{\Delta l}{l_0} = tg\gamma. \quad (10.119)$$

Una dintre direcţiile de forfecare se consideră, prin convenţie, pozitivă, iar cea opusă – negativă.

Pentru deformări mici, este valabilă aproximarea $tg\gamma \cong \gamma$ şi legea lui Hooke se scrie sub forma:

$$\tau = G\cdot\gamma, \quad (10.120)$$

unde G este modulul de forfecare, iar τ este tensiunea aplicată. Deformarea de forfecare poate fi privită ca o întindere pe o diagonală (AC) şi o comprimare pe cealaltă (BD), tensiunile de întindere şi de comprimare fiind $+\tau$ şi respectiv $-\tau$, se

BCU "CAROL I" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

pot aplica apoi legile prezentate în paragraful anterior. Proiecția forțelor F pe direcția AC este $2F\cdot\cos(\pi/4)$, iar pe direcția BD este $2F\cdot\cos(\pi/4)$. Rezultanta lor este $\pm F\sqrt{2}$. Aria secțiunii diagonale la care se raportează aceste forțe este $S_0\sqrt{2}$, de unde rezultă:

$$\sigma = \pm\frac{F\sqrt{2}}{S_0\sqrt{2}} = \pm\frac{F}{S_0} = \pm\tau . \qquad (10.121)$$

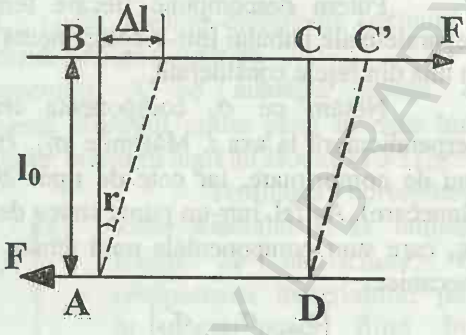


Fig. 10.37

Alungirea diagonalei AC este $\pm\Delta l\cdot\cos(\pi/4) = \pm\Delta l\cdot\sqrt{2}/2$, iar alungirea sa relativă este:

$$\varepsilon_{AC} = \pm\frac{\Delta l\cdot\sqrt{2}/2}{l_0\cdot\sqrt{2}} = \pm\frac{\Delta l}{2l_0} = \pm\frac{\gamma}{2}. \qquad (10.122)$$

Alungirea diagonalei AC se compune din alungirea sub acțiunea efortului unitar $\sigma=\tau$ și din aceea datorată comprimării transversale (Poisson), cu efortul unitar $\sigma=-\tau$ pe direcția BD, dată de relația:

$$\frac{\Delta l_\perp}{l_{0\perp}} = -\mu\cdot\frac{\sigma}{E} = -\mu\cdot\frac{\tau}{E}, \qquad (10.123)$$

cu semn schimbat. Rezultă că alungirea relativă a diagonalei AC se poate scrie ca

$$\varepsilon_{AC} = \frac{\gamma}{2} = \frac{\tau}{E} + \frac{\mu\cdot\tau}{E} = (1+\mu)\frac{\tau}{E}. \qquad (10.124)$$

Întrucât avem $\tau=G\cdot\gamma$, rezultă:

$$\frac{\tau}{2G} = (1+\mu)\frac{\tau}{E} \text{ sau } G = \frac{E}{2(1+\mu)}. \qquad (10.125)$$

(c) Întinderea sau comprimarea pe toate trei direcțiile

Această stare de deformare a solidelor se poate obține sub acțiunea unei presiuni hidrostatice. Admitem că în întreg corpul presiunea (compresiunea) este aceeași, toate părțile corpului fiind în echilibru static. Să alegem un punct O în interiorul solidului și să construim un cub infinit mic cu muchiile paralele cu trei axe reciproc perpendiculare (OX, OY, OZ), așa ca în figura 10.38. Să indicăm prin cifrele 1, 2, 3 axele sistemului de coordonate, pentru ușurința notațiilor.

La echilibru, forțele ce se aplică fețelor opuse sunt egale, așa încât este suficient să examinăm numai forțele ce acționează în direcțiile celor trei axe de coordonate (în sens pozitiv).

B.C.U. „M. EMINESCU" IAȘI
F I Z I C Ă
BCU "CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY"

Putem descompune fiecare tensiune ce acționează asupra a trei fețe neparalele ale cubului într-o componentă normală și două tangențiale, adică situate în una din fețele considerate.

Notăm cu σ_{ij} componenta tensiunii aplicate în direcția i pe fața perpendiculară la axa j. Mărimile σ_{11}, σ_{22}, σ_{33} sunt tensiuni normale de întindere sau de comprimare, iar cele de tipul σ_{12}, σ_{21}, σ_{32} sunt tensiuni tangențiale (de alunecare). Astfel, într-un punct starea de tensiune este caracterizată prin 9 tensiuni σ_{ij}, care sunt componentele unui tensor de ordinul al doilea, tensorul tensiunilor mecanice:

$$T_0 = \begin{vmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{vmatrix}. \qquad (10.126)$$

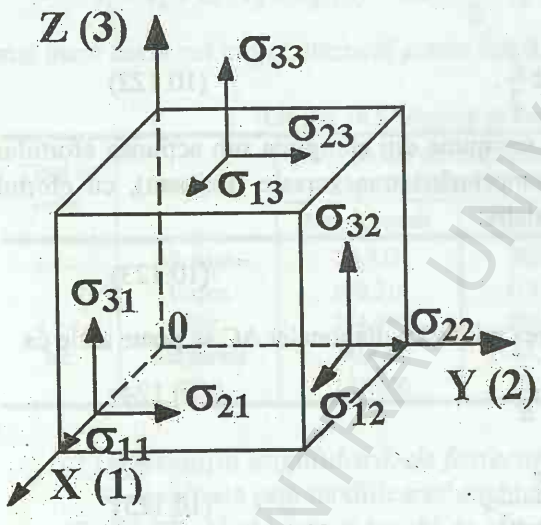


Fig. 10.38

Cubul elementar fiind în stare de echilibru și tensiunea fiind uniform distribuită, examinând momentele de rotație în jurul unei axe oarecare, se poate arăta că avem $\sigma_{23}=\sigma_{32}$, $\sigma_{31}=\sigma_{13}$ și $\sigma_{12}=\sigma_{21}$. Rezultă că din cele nouă componente, numai șase sunt independente și tensorul este simetric, componentele sale simetrice în raport cu diagonala principală fiind egale între ele ($\sigma_{ij}=\sigma_{ji}$).

Coeficientul de flexibilitate se definește ca fiind raportul între tensiunile tangențiale maxime și tensiunile normale maxime. Cu cât acest coeficient este mai mic, cu atât corpul este mai rigid.

Tensiunile transversale pot produce deformarea plastică, iar cele normale produc ruptura legăturilor interatomice, conducând la fragilitatea solidului.

10.4.2. Curbe tensiune-deformație

Comportarea unui material sub acțiunea unor forțe exterioare poate fi descrisă cu ajutorul curbelor tensiune-deformație, curbe caracteristice care traduc relația existentă între efortul unitar (tensiunea unitară) ce apare în solid sub acțiunea unei forțe exterioare și deformația relativă, ε.

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În figura 10.39 este reprezentată o curbă tensiune-deformaţie obţinută la tracţiunea uniaxială a unei epruvete sub formă de bară cilindrică.

Tensiunea corespunzătoare punctului A se numeşte *limită de proporţionalitate*, σ_p, şi reprezintă valoarea efortului unitar până la care între tensiune şi deformaţie există proporţionalitate, conform legii lui Hooke (10.113).

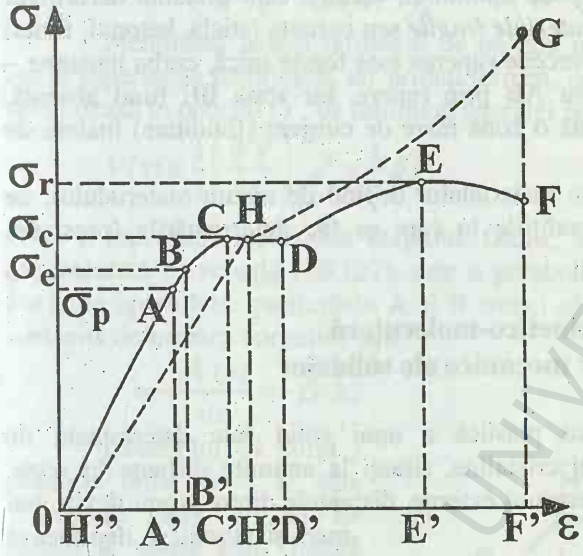


Fig. 10.39

Tensiunea corespunzătoare punctului B se numeşte *limită de elasticitate*, σ_e, comportarea materialului până în acest punct fiind încă elastică. Limita de elasticitate admisă în tehnică corespunde unei deformaţii permanente de 0,02 % şi se notează cu $\sigma_{0,02}$. În continuare, alungirea începe să crească foarte rapid, chiar pentru creşteri mici ale efortului.

Punctului C îi corespunde tensiunea σ_c, la care practic începe deformarea plastică (curgerea) materialului; σ_c poartă numele de *tensiune de curgere* sau *limită de curgere aparentă* (σ_c se defineşte în tehnică ca tensiunea necesară pentru a produce o deformaţie permanentă egală cu 0,2 %). Între C şi D (la materiale cum ar fi oţelurile cu un conţinut scăzut de carbon) curba caracteristică are un traseu aproape orizontal, uneori sinuos, porţiunea CD fiind numită *palier de curgere* (zonă de fluiditate). Porţiunea DE a curbei, crescătoare, se numeşte *zonă de întărire*. Tensiunea maximă σ_r corespunzătoare punctului E se numeşte *rezistenţă de rupere*. În această zonă epruveta se subţiază mult, se produce o gâtuitură a ei şi apoi se rupe. La deformări mai mari decât cele corespunzătoare punctului E, se produce o scădere aparentă a efortului unitar, calculat în raport cu secţiunea iniţială, S_0, a epruvetei nedeformate. În realitate, în timpul întinderii epruvetei, aceasta se subţiază şi îşi micşorează aria secţiunii transversale. Dacă se calculează efortul unitar ($\sigma'=F/S'$) în funcţie de noua secţiune (S') a epruvetei, se obţine curba punctată HG.

Când se aplică o forţă de întindere mare, astfel încât efortul unitar să depăşească limita de elasticitate a materialului respectiv ($\sigma>\sigma_e$), după încetarea acţiunii exterioare se produce o deformaţie plastică; epruveta nu revine în starea

inițială urmând curba HCBAO, ci după dreapta HH'' reprezentată punctat în figura 10.41, epruveta păstrând o alungire relativă remanentă $\Delta l / l_0 = |OH''|$.

În funcție de aspectul curbei tensiune-deformație, materialele se clasifică în: *materiale elastice* – în cazul cărora zona deformațiilor elastice este mare, *materiale plastice* – în care predomină regiunea deformațiilor plastice, *materiale ductile* sau tenace (cum ar fi cuprul, aluminiul, oțelul), care prezintă deformații plastice mari înainte de rupere, *materiale fragile* sau casante (sticla, betonul, fonta) – la care deformația plastică ce precede ruperea este foarte mică, curba tensiune – deformație terminându-se în zona AB prin rupere, iar zona BE fiind absentă, *materiale vâscoase* – care prezintă o zonă mare de curgere (fluiditate) înainte de rupere etc.

Proprietățile mecanice ale materialelor depind de natura materialului, de condițiile de preparare și de condițiile în care se fac determinările (presiune, temperatură etc.).

10.4.3. Interpretarea cinetico-moleculară a deformațiilor mecanice ale solidelor

Comportarea elastică sau plastică a unui solid este determinată de interacțiunea dintre atomii rețelei cristaline, situați la anumite distanțe în rețea. Când un cristal este supus unei tensiuni externe, distanțele dintre atomi devin mai mari și atomii se deplasează din pozițiile lor de echilibru din cristal. Aceasta distruge echilibrul dintre forțele de respingere și cele de atracție ce caracterizează starea de echilibru a atomilor în rețea și conduce la apariția unor forțe interne ce tind să readucă atomii spre pozițiile lor inițiale de echilibru. Valoarea acestor forțe, corespunzătoare suprafeței cu aria de o unitate a secțiunii transversale a cristalului, se numește efort unitar.

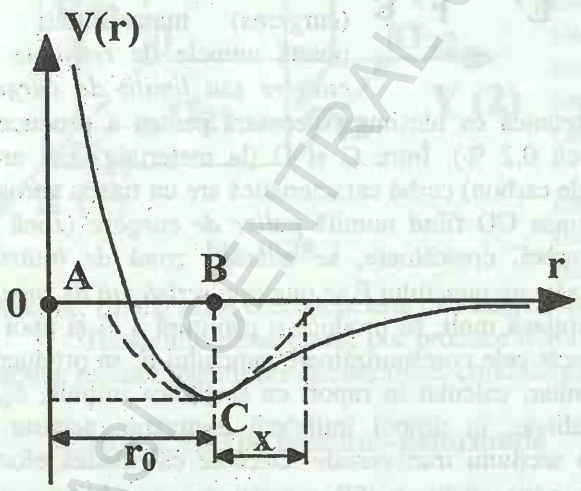


Fig. 10.40

În figura 10.40 este reprezentată energia de interacțiune, $V(r)$, a două particule (A și B) din rețeaua cristalină a solidului, în funcție de distanța r dintre ele. Când particula B este

deplasată cu o distanță x față de poziția sa de echilibru, adică atunci când distanța dintre particule crește de la r_0 la $r=r_0+x$, energia particulelor crește și ea. Se poate calcula modificarea energiei potențiale, $V(x)= V(r)-V(r_0)$, dacă se face apel la dezvoltarea în serie Taylor:

$$V(x)=\left(\frac{\partial V}{\partial r}\right)_0 x+\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial r^2}\right)_0 x^2+\frac{1}{6}\left(\frac{\partial^3 V}{\partial r^3}\right)_0 x^3+\ldots.$$

Menținând numai termenul de ordinul al doilea al seriei (întrucât cei de ordin superior se neglijează, iar primul termen, conținând derivata de ordinul întâi, se anulează în punctul O', de minim al energiei potențiale), obținem expresia:

$$V(x)\cong\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial r^2}\right)_0 x^2=\frac{1}{2}\beta x^2, \qquad (10.127)$$

unde β reprezintă rigiditatea corpului. Grafic, această dependență aproximativă, reprezentată de ecuația (10.127), este o parabolă, desenată punctat în fig. 10.40. Forța ce apare între particulele A și B atunci când distanța între ele variază cu x (datorită deformării corpului) este:

$$f=-\frac{\partial V(x)}{\partial x}=-\beta\cdot x. \qquad (10.128)$$

Observăm că forța f depinde liniar de x și este îndreptată către poziția de echilibru, după cum indică semnul minus. Se știe că un corp care este supus acțiunii unei astfel de forțe oscilează armonic; o forță de acest tip este numită *armonică*, iar relația (10.128) se numește *aproximația armonică*. Coeficientul β din ultima relație coincide astfel cu α din (10.43).

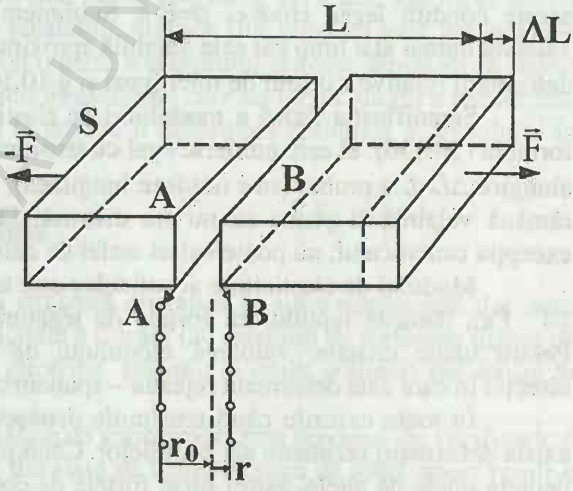


Fig. 10.41

Considerăm că o forță F este aplicată unei bare cu secțiunea transversală S și lungimea L. Această forță schimbă cu x distanța dintre două plane atomice vecine A și B, producând deci o alungire a barei cu ΔL (fig. 10.41). Prin reacțiune, forța F va fi echilibrată de o forță internă

$$F_{int}=N\cdot f=N\cdot\beta\cdot x, \qquad (10.129)$$

unde N este numărul de particule din stratul atomic de arie S. Tensiunea care apare în bara alungită va fi $\sigma=F_{int}/S=N\beta x/S=c\cdot x$, cu $c=N\beta/S$. Înmulțind și împărțind partea dreaptă a acestei relații cu r_0 (distanța între planele atomice), obținem

$$\sigma = c \cdot r_0 \frac{x_0}{r_0} = E \cdot \varepsilon , \qquad (10.130)$$

cu $E=(N/S)\beta r_0$.

În relația (10.130), E reprezintă modulul de elasticitate sau modulul lui Young, iar mărimea $\varepsilon=x/r_0$ reprezintă variația relativă a parametrului rețelei cristaline în direcția forței externe $\vec{F}$. Notând cu N' numărul de straturi atomice conținute în proba de lungime L, obținem:

$$\varepsilon = \frac{x}{r_0} \cdot \frac{N'}{N'} = \frac{\Delta L}{L} , \qquad (10.131)$$

adică ε reprezintă și alungirea relativă a probei sub acțiunea unei tracțiuni externe.

Din forma (10.130) rezultă că atât timp cât rămâne valabilă aproximația armonică (adică atât timp cât forțele ce acționează între particulele corpului ca rezultat al deformării rămân funcții liniare de distanța dintre particule), tensiunea σ ce apare în corp va fi proporțională cu deformația relativă a corpului. Se respectă în aceste condiții legea Hooke, $\sigma=E\cdot\varepsilon$. Subliniem faptul că legea lui Hooke este valabilă numai atât timp cât este valabilă aproximația armonică, adică numai pentru deformații relative ε destul de mici (vezi și § 10.10.3).

Semnificația fizică a modulului de elasticitate este destul de evidentă din formula (10.130): el este numeric egal cu tensiunea care ar fi capabilă să producă o alungire $\Delta L=L$ a probei (să-i dubleze lungimea), cu condiția ca legea lui Hooke să rămână valabilă și proba să nu fie distrusă. De fapt, nici un material real, cu excepția cauciucului, nu poate suferi astfel de deformații.

Modulul de elasticitate al solidelor este totuși foarte mare (de ordinul 10^{10}-10^{11} Pa), datorită faptului că forțele de legătură sunt foarte puternice în solide. Pentru unele cristale, valoarea modulului de elasticitate depinde puternic de direcția în care este deformată rețeaua – spunem că aceste cristale sunt anizotrope.

În toate cazurile când tensiunile depășesc limita de proporționalitate, pot exista deformații reziduale ale cristalelor. Când planele atomice sunt trase destul de departe unele de altele, astfel încât forțele de coeziune să nu mai poată compensa tensiunea externă, cristalul se va rupe. Defectele cristaline ale rețelei favorizează acest efect, *ruperea* având loc în special în planele cu dislocații.

Deformarea plastică poate să rezulte numai în urma unor tensiuni de forfecare capabile să deplaseze unele părți ale cristalului în raport cu altele, fără a distruge legăturile dintre ele.

O astfel de deplasare a planelor cristaline, numită alunecare, stă la baza proceselor de deformare plastică (curgere) a materialelor cristaline. În fig. 10.42 se

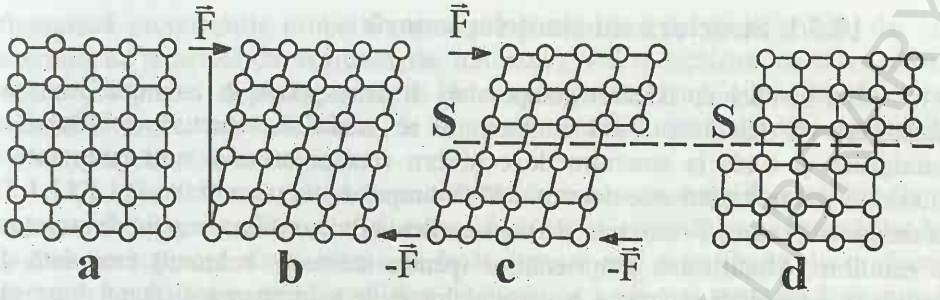


Fig. 10.42

arată schematic cum se poate produce deformarea reziduală a unei rețele cristaline plane sub acțiunea unei forțe de forfecare F. Atât timp cât limita de elasticitate nu este depășită (fig.10.42, b), cristalul suferă deformații elastice, cu tensiunea tangențială τ crescând proporțional cu deformarea relativă de forfecare γ (conform relației $\gamma=G\cdot\gamma$, G fiind modulul de forfecare). După ce cristalul este scos de sub acțiunea sarcinii externe, atomii se reîntorc în pozițiile lor inițiale. Când se depășește limita de elasticitate, o parte a cristalului se deplasează în raport cu alta în lungul unor plane cristaline, S, numite *plane de alunecare* (așa ca în fig. 10.42, c și d). Deplasarea se poate face cu mai multe constante de rețea, așa încât atunci când se înlătură sarcina externă, tensiunile elastice din rețea nu mai pot readuce planele atomice în poziția inițială și o parte a cristalului rămâne deplasată în raport cu cealaltă. Astfel de deplasări mici, ireversibile, care au loc în lungul a numeroase plane de alunecare se însumează și produc o deformare reziduală a cristalului în ansamblu.

10.5. Solide necristaline

Substanțele amorfe nu au structură cristalină în stare condensată dar, spre deosebire de lichide, posedă elasticitate a formei (au modulul de forfecare diferit de zero). De exemplu sulful, sticla, glicerina, seleniul și mulți polimeri pot exista în stare amorfă.

Unele lichide pot trece în stare de solid amorf prin procesul de vitrificare; o astfel de tranziție a unei substanțe din stare de lichid în stare de solid amorf printr-o schimbare a temperaturii sau presiunii se numește *vitrificare structurală*. În timpul procesului de vitrificare se modifică volumul substanței, entalpia ca și alte proprietăți (mecanice, electrice).

10.5.1. Structura substanțelor amorfe

Într-un lichid, fiecărei temperaturi îi corespunde o anumită structură moleculară de echilibru. Dacă temperatura se modifică, structura lichidului se rearanjează şi tinde la structura de echilibru corespunzătoare noii temperaturi. Viteza acestei rearanjări este determinată de timpul de relaxare $\overline{\tau}$ (vezi şi § 11.1.3). La temperaturi mari, $\overline{\tau}$ este mic şi structura lichidului nu diferă practic de structura de echilibru. Modificarea proprietăților (pentru moment, volumul) este dată de modificarea aranjării reciproce a particulelor şi de schimbarea distanței între ele (porțiunea AA' din fig.10.43). În timpul răcirii substanței cu o viteză oarecare finită, $\overline{\tau}$ creşte şi schimbările structurale încep să rămână în urma schimbării temperaturii (să întârzie), structura nemaifiind una de echilibru. Temperatura T_2 (în fig.10.43) este limita superioară a regiunii de vitrificare. Sub o anumită temperatură, timpul de relaxare devine atât de lung, încât nu mai există nici o schimbare a structurii. Această temperatură, T_1, este limita inferioară de vitrificare. Sub temperatura T_1, substanța este în stare solidă (C'B în fig. 10.43). Substanțele amorfe în stare solidă se numesc *substanțe vitroase* sau *sticle*.

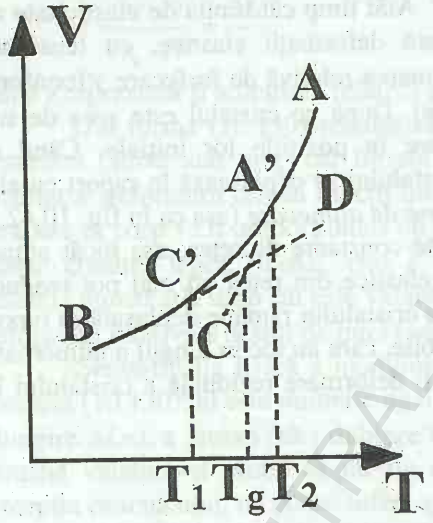


Fig. 10.43

Vitrificarea şi înmuierea (tranziția de la starea de solid amorf la cea de lichid prin creşterea temperaturii) au loc într-un domeniu de temperatură destul de larg, care se poate întinde pe câteva zeci de grade. În mod convențional, tranziția este caracterizată printr-o singură temperatură, numită *temperatură de vitrificare* T_g sau *temperatură de înmuiere* T_g', care se selectează în mod arbitrar din intervalul de tranziție. În schimbările de volum cercetate, aceste temperaturi sunt în general determinate prin intersecția porțiunilor liniare (BD şi CA în fig. 10.43); dacă se cercetează variația capacității termice cu temperatura, se foloseşte punctul de inflexiune al curbei $C_p(T)$.

La răcirea unei substanțe amorfe, proprietățile sale depind numai de temperatură şi de viteza de răcire. Viteza de răcire w determină poziția regiunii de vitrificare pe scala temperaturilor (cu cât este mai mare w, cu atât va fi mai mare T_g).

În timpul încălzirii unei substanțe, caracterul schimbării proprietăților sale în regiunea de înmuiere depinde de istoria sa termică (tratamentele termice

influențează proprietățile probei în aceeași măsură ca și în starea solidă, dar se manifestă în principal în regiunea de înmuiere). La o încălzire oarecare dată, proprietățile probei depind nu numai de viteza de încălzire, ci și de structura existentă în probă, adică de viteza de răcire anterioară, întrucât aceasta determină fixarea (congelarea) unei structuri.

Cu cât diferă mai mult structura fixată în raport cu aceea de echilibru (la o temperatură dată), cu atât este mai mare schimbarea "anomală" a proprietăților în regiunea de înmuiere. Dacă viteza de încălzire este mai mare decât viteza răcirii anterioare a substanței, atunci regiunea de înmuiere va fi mai mare decât regiunea de vitrificare. În regiunea de înmuiere, proba are o structură mai densă decât aceea de echilibru pentru temperatura dată. Relaxarea structurii conduce la existența mai multor particule slab legate, adică la o creștere pronunțată a volumului prin înmuiere.

10.5.2. Polimeri. Substanțe biologice

În numeroase cazuri, substanțele organice sunt formate din molecule gigant care pot conține mii de atomi, cu o structură particulară. Ele poartă denumirea de polimeri. De exemplu, moleculele materialelor plastice sau ale mătăsii artificiale constau în grupe identice de atomi aranjate într-un lanț (de unde și denumirea de "polimer liniar"). În interiorul unei molecule, atomii au o anumită ordine de rază lungă.

Polimerii cu legături chimice laterale între lanțurile de molecule au proprietăți fizice complet diferite de cele ale polimerilor liniari, în care astfel de legături nu există. Polimerii cu legături chimice între lanțuri sunt sisteme rigide (de exemplu, materialele plastice utilizate pentru nasturi, ustensilele de bucătărie etc.).

În timpul solidificării unei topituri sau direct în procesul de formare, lanțurile moleculare sunt aranjate paralel unele cu altele în grupe sau sisteme paralele; întrucât solidificarea începe simultan dintr-un număr foarte mare de centre, vor apărea numeroase astfel de grupe de molecule care se alipesc la un moment dat unele de altele. Apare astfel o încrengătură de grupe de molecule gigant; semnificația lor poate fi înțeleasă prin analogie cu cristalitele unui solid policristalin. Totuși, există o deosebire mare între cele două tipuri de solide, întrucât gradul de ordine al unui astfel de grup de lanțuri paralele (constând din mii sau zeci de mii de lanțuri) poate să varieze foarte mult de la caz la caz. Există trei tipuri principale de ordine: (a) de tip cristalin – în care axele lanțurilor de molecule formează o rețea perfectă și unghiurile azimutale sunt orientate, (b) de tip cristalin dezordonat – în care axele lanțurilor formează o rețea, dar lanțurile nu sunt paralele, ci orientate dezordonat și (c) de tip amorf (sau lichid) – în care nu se formează o rețea și lipsește ordinea la distanță.

Cauciucul şi polietilena sunt cei mai buni polimeri liniari cunoscuţi. Alungirea sau întinderea foarte mare a acestora (cu extensii de până la 1000 % în unii polimeri naturali sau artificiali) se explică prin desfăşurarea şi alungirea grupelor de lanţuri moleculare.

Macromoleculele biologice sunt de asemenea molecule liniare, formate din sute de mii sau milioane de atomi, fiind responsabile pentru întreaga activitate vitală a organismelor vii. Nucleul unei celule conţine molecula acidului dezoxiribonucleic (ADN), care este purtător al eredităţii. Aceste molecule există în forma de elice dublă. Radicalii moleculari (de patru tipuri) sunt fixaţi într-o ordine anumită la lanţul de bază în formă de elice. Informaţia genetică este codificată prin ordinea în care sunt fixaţi aceşti radicali în lungul lanţului de atomi; un astfel de lanţ conţine circa 10^6 radicali, numărul permutaţiilor posibile fiind inimaginabil de mare. Este evident că o mare cantitate de informaţie este purtată în lungul unui lanţ macromolecular şi că nu numai particularităţile unei specii biologice, dar şi cele ale unui anumit individ pot fi codificate prin ordinea în care radicalii sunt fixaţi într-o moleculă ADN.

Molecula ADN este, în principiu, neordonată, aşa încât structura sa nu poate fi pusă în evidenţă prin metode fizice uzuale (spectrale, tehnici de radiaţii X), care pot pune în evidenţă doar grupe de atomi ordonate sau secvenţe de atomi în structurile cristaline ordonate.

S-au putut evidenţia deci numai principiile de bază ale construcţiei macromoleculelor biologice; dezvoltarea metodelor de stabilire a secvenţei de radicali în ADN pentru un organism dat este încă o problemă de viitor.

Celula-unitate de bază a organismelor vii poate fi asemănată cu o "fabrică" ce produce moleculele proteinelor care îndeplinesc diferite funcţii vitale. Moleculele proteinelor sunt construite din douăzeci de tipuri de aminoacizi, ordinea combinării lor, strict definită pentru o proteină de tip dat, fiind dictată de către molecula de ADN. Moleculele proteinelor se ating unele de altele doar printr-o mică parte a suprafeţei, majoritatea spaţiilor intermoleculare fiind umplută cu apă. Aceste molecule pot fi extrase şi, prin eliminarea apei, formează cristalele de proteine ce pot fi studiate prin analiză structurală cu radiaţii X, prezentând o reţea cristalină cu o remarcabilă regularitate.

Supliment X

(a) Calcularea energiei de reţea a structurii c.f.c.

Cristalele cubice cu feţe centrate reprezintă forme de cristalizare caracteristice gazelor inerte şi unor molecule simetrice (de exemplu, cele de tipul CR_4, cu R=H, Cl, CH_3). Într-o astfel de reţea, fiecare particulă (din vârful cubului, de exemplu) este înconjurată de 12 particule imediat vecine (pe centrele feţelor). În

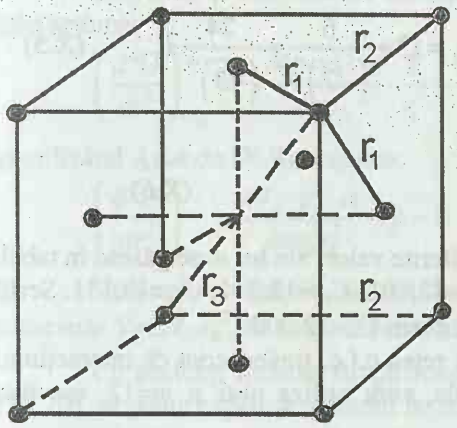


Fig. X.1

figura X.1 sunt reprezentate primele trei distanțe r_1, r_2, r_3 dintre particulele unei rețele c.f.c. Rezultă, din considerente geometrice, relațiile $r_2 = \sqrt{2} \cdot r_1, r_3 = \sqrt{3} \cdot r_1, \ldots r_n = \sqrt{n} \cdot r_1$.

Particulele se dispun în rețea astfel încât în jurul unei particule date se găsesc z_1 particule la distanța r_1, z_2 la distanța r_2, z_3 la distanța r_3 ş.a.m.d. Întrucât legăturile dintre ele sunt de tip Van der Waals, pentru calculul energiei de coeziune se poate utiliza un potențial Lennard-Jones (9.11). Astfel, energia de interacțiune dintre o particulă de referință şi celelalte particule din rețea este:

$$V_{1\infty} = \sum_i z_i \frac{A}{r_i^m} - \sum_i z_i \frac{B}{r_i^n}, \qquad \text{(X.1)}$$

cu i=1, 2, 3....

Energia totală de interacțiune pentru un mol se obține prin înmulțire cu numărul de perechi de atomi (N_A/2):

$$U = \frac{N_A}{2}\left(\sum_i z_i \frac{A}{r_i^m} - \sum_i z_i \frac{B}{r_i^n}\right) \qquad \text{(X.2)}$$

şi reprezintă energia care se degajă pentru formarea unui mol de solid din particulele componente separate inițial la infinit. Conform definiției (10.9), energia de rețea este:

$$E_r = \frac{N_A}{2}\left(\sum_i z_i \frac{B}{r_i^n} - \sum_i z_i \frac{A}{r_i^m}\right). \qquad \text{(X.3)}$$

Explicitând sumele din paranteză pentru o rețea c.f.c (cu z_1=12, z_2=6, z_3=24), obținem:

$$E_r = \frac{N_A}{2}\left\{B\left[\frac{12}{\left(r_1\sqrt{1}\right)^n} + \frac{6}{\left(r_1\sqrt{2}\right)^n} + \frac{24}{\left(r_1\sqrt{3}\right)^n} + \ldots\right] - A\left[\frac{12}{\left(r_1\sqrt{1}\right)^m} + \frac{6}{\left(r_1\sqrt{2}\right)^m} + \frac{24}{\left(r_1\sqrt{3}\right)^m} + \ldots\right]\right\}. \qquad \text{(X.4)}$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Notând

$$C_n = 12 + \frac{6}{\left(\sqrt{2}\right)^n} + \frac{24}{\left(\sqrt{3}\right)^n} + \ldots; \quad C_m = 12 + \frac{6}{\left(\sqrt{2}\right)^m} + \frac{24}{\left(\sqrt{3}\right)^m} + \ldots \quad , (X.5)$$

se găseşte:

$$E_r = \frac{N_A}{2}\left(\frac{C_n B}{r_1^n} - \frac{C_m A}{r_1^m}\right). \qquad (X.6)$$

Constantele C_n, calculate pentru diferite valori ale lui n, se găsesc în tabele. Astfel, avem: C_6=14,454 (pentru n=6), C_8=12,802, C_{10}=12,311, C_{12}=12,131. Seriile C_n sunt rapid convergente şi, pentru $n \to \infty$, avem C_∞=12,000.

În cazul cristalelor moleculare cu reţea c.f.c, ţinând cont că interacţiunile între particule sunt de tip Van der Waals, vom utiliza n=6 şi m=12, aşa încât rezultă:

$$E_r = \frac{N_A}{2}\left(\frac{14{,}454}{r_1^6} \cdot B - \frac{12{,}131}{r_1^{12}} \cdot A\right). \qquad (X.7)$$

Dacă se calculează în acelaşi mod energia de coeziune pentru cristale cu reţea hexagonală compactă, se obţine aceeaşi formă generală (X.6) pentru E_r, cu constantele C_6=14,455 şi C_{12}=12,132. Pentru a determina constantele A şi B, ţinem cont că distanţa $r=r_1=r_0$ corespunde unui extremum al energiei de interacţiune între particule, fiind o distanţă la care se realizează stabilitatea maximă a reţelei, pentru care avem $(dE_r / dr)_{r=r_0} = 0$; se utilizează în calcule şi alte mărimi moleculare.

(b) Calcularea modulului de compresibilitate în volum pentru cristale ionice

Se pleacă de la expresia lui K dată de relaţia (10.16) şi se utilizează (10.17), urmărind să calculăm $(d^2U / dr^2)_{r=r_o}$. De această dată nu mai putem neglija termenul repulsiv din potenţialul de interacţiune (10.34), întrucât acesta este esenţial în determinarea rezistenţei la compresiune a cristalului.

Pentru a determina constanta λ din relaţia (10.34), se ţine seama de faptul că distanţa r_0 este o distanţă de stabilitate maximă a reţelei, aşa încât se poate scrie:

$$\left(\frac{dU}{dr}\right)_{r=r_0} = \frac{N_A \cdot e^2 \cdot \alpha}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{1}{r_0^2} - \frac{\lambda \cdot p}{r_0^{p+1}} = 0, \qquad (X.8)$$

de unde rezultă

$$\lambda = \frac{N_A \cdot e^2 \cdot \alpha}{4\pi\varepsilon_0 p} \cdot r_0^{p+1}, \qquad (X.9)$$

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Calculăm şi derivata de ordinul al doilea în raport cu r a potenţialului de interacţiune:

$$\left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r=r_0} = -\frac{N_A \cdot e^2 \cdot \alpha}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{2}{r_0^3} + \frac{\lambda \cdot p(p+1)}{r_0^{p+2}} \qquad \text{(X.10)}$$

şi utilizând λ dat de (X.9) obţinem:

$$\left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r=r_0} = \frac{N_A \cdot e^2 \cdot \alpha}{4\pi\varepsilon_0 r_0^3} \cdot (p-1) \qquad \text{(X.11)}$$

Volumul ocupat de N_A perechi de ioni pozitivi şi negativi dintr-un cristal ionic este $V=2N_A \cdot r_0^3$, de unde rezultă $(dV/dr)_{r=r_0} = 6N_A \cdot r_0^2$.

Cu aceleaşi ipoteze simplificatoare ca şi cele folosite la deducerea relaţiei (10.19), se poate exprima modulul de compresibilitate în cazul cristalelor ionice:

$$K = V\left(\frac{d^2U}{dV^2}\right)_{r=r_0} = 2N_A \cdot r_0^3 \left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r=r_0} \cdot \left(\frac{dV}{dr}\right)^2 = \frac{1}{18N_A r_0}\left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r=r_0}, \qquad \text{(X.12)}$$

de unde, ţinând cont de (10.33), rezultă:

$$K = \frac{e^2 \cdot \alpha(p-1)}{4\pi\varepsilon_0 \cdot 18 r_0^4}. \qquad \text{(X.13)}$$

Relaţia de mai sus exprimă o legătură între exponentul p ce determină interacţiunea de repulsie din potenţialul de interacţiune (10.34) şi modulul de compresibilitate, K. Din datele experimentale asupra compresibilităţii (K) se poate calcula exponentul p de repulsie din potenţialul de interacţiune. Astfel, cu datele cunoscute pentru clorura de sodiu, utilizând valorile $K=3\cdot10^{10}$ N/m^2 şi r_0=2,8 Å, determinate experimental, se obţine

$$p = 1 + \frac{4\pi\varepsilon_0 \cdot 18 r_0^4 \cdot K}{e^2\alpha} \cong 9{,}4. \qquad \text{(X.14)}$$

Acum se poate calcula mai exact energia de coeziune, ţinând cont şi de contribuţia termenului repulsiv λ/r^p cu p=9,4, din relaţiile (10.34) şi (X.9):

$$U(r_0) = -\frac{N_A \cdot e^2 \cdot \alpha}{4\pi\varepsilon_0 r} + \frac{r^{p-1}}{r^p} \cdot \frac{N_A \cdot e^2 \cdot \alpha}{4\pi\varepsilon_0 p} = -\frac{N_A \cdot e^2 \cdot \alpha}{4\pi\varepsilon_0 r}\left(1 - \frac{1}{p}\right). \qquad \text{(X.15)}$$

În cazul cristalului de NaCl, se obţine:

$$E_r(r_0) = -\frac{N_A \cdot e^2 \cdot \alpha}{4\pi\varepsilon_0 r}\left(1 - \frac{1}{9{,}4}\right) \cong 771{,}6 \text{ kJ/mol}, \qquad \text{(X.16)}$$

ceea ce concordă bine cu valoarea experimentală de 765 kJ/mol.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(c) Calcularea coeficientului de compactitate

Celula elementară a structurii cubice cu feţe centrate (c.f.c.) conţine 4 atomi: câte 1/8 din cei 8 atomi aşezaţi în vârfurile celulei cubice (deci în total 1 atom), precum şi câte 1/2 din cei 6 atomi aşezaţi în centrele feţelor (adică încă 3 atomi). După cum se vede uşor în figura X.2, diagonala unei feţe este egală cu $4r$ şi, ca urmare, între latura cubului (muchia celulei elementare) l şi raza atomului considerat sferă rigidă, r, avem relaţia:

$$l\sqrt{2}=4r\,.$$

Coeficientul de compactitate, pe care îl vom nota cu C, este definit ca raportul dintre volumul particulelor din reţea şi volumul reţelei (volumul celulei elementare). El este dat de expresia:

$$C=\frac{nV_a}{\Omega},$$

în care n reprezintă numărul de atomi din celula elementară, V_a – volumul unui atom, iar Ω – volumul celulei elementare. În cazul de faţă (n=4), putem scrie:

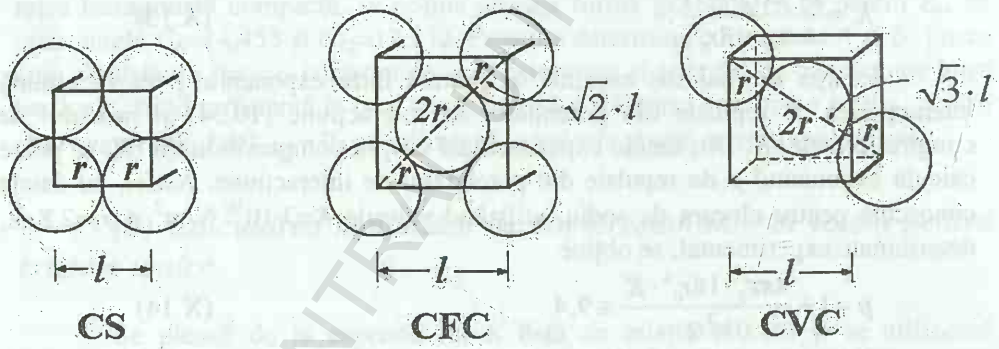


Fig. X.2

$$C=\frac{4\cdot\dfrac{4\pi r^3}{3}}{l^3}=\frac{16\pi r^3}{3\left(\dfrac{4r}{\sqrt{2}}\right)^3}=\frac{\pi\sqrt{2}}{6}\cong 0{,}73999\,\square\,0{,}74=74\ \%\,.$$

Rezultatul obţinut arată că structura c.f.c. este la fel de compactă ca şi structura hexagonală compactă, după cum se vede din tabelul X.1.

Efectuând calculul în mod analog, se determină valorile coeficientului de compactitate şi pentru celelalte structuri.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Astfel, în cazul structurii cubice simple (CS), avem n=1 şi l=r, iar coeficientul C este:

Tabelul X.1. Compactitatea reţelelor cristaline

Structura	Numărul de coordinaţie	Numărul de atomi în celula elementară	Coeficientul de compactitate, %	Exemple
Cubică simplă	6	1	52	Po
Cubică cu feţe centrate	12	4	74	Ca, Sr, Al, Fe, Ni, Cu, Ag, Au, Pt, Pb
Cubică cu volum centrat	8	2	68	Li, Na, K, Cs, Cr, Mo, W
Cubică de tip diamant	4	8	34	C, Si, Ge, Sn
Hexagonală compactă	12	6	74	Zn, Be, Mg, Cd, βCo

$$C = \frac{4\pi r^3/3}{l^3} = \frac{4\pi r^3}{3 \cdot 8r^3} = \frac{\pi}{6} \cong 0{,}523 \square 0{,}52 = 52\ \%.$$

În cazul structurii c.v.c, avem n=2, iar atomii sunt tangenţi de-a lungul diagonalei spaţiale a cubului ($4r = l\sqrt{3}$), aşa încât putem scrie:

$$C = \frac{2 \cdot (4\pi r^3/3)}{\left(4r/\sqrt{3}\right)^3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} \cong 0{,}680174 \square 0{,}68 = 68\ \%.$$

În cazul celulei hexagonale compacte, avem n=6, $\Omega = 24\sqrt{2} \cdot r^3$, iar gradul de împachetare devine:

$$C = \frac{6 \cdot (4\pi r^3/3)}{24\sqrt{2} \cdot r^3} = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} \cong 0{,}740480 \square 0{,}74 = 74\ \%.$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

11

Starea lichidă

11.1. Caracteristici generale ale lichidelor

Aşa după cum s-a văzut în §6.1.1, proprietăţile lichidelor sunt intermediare între proprietăţile gazelor şi cele ale solidelor, existând o serie de caracteristici comune atât între gaze şi lichide, cât şi între solide şi lichide.

Lipsa de rigiditate şi *fluiditatea* constituie proprietăţile comune ale lichidelor şi gazelor; datorită lipsei de rigiditate, lichidele şi gazele nu au formă proprie, ci iau forma vasului, iar datorită fluidităţii, lichidele şi gazele curg.

Dintre proprietăţile comune ale lichidelor şi solidelor, menţionăm în primul rând *coeziunea* puternică dintre particulele constituente, ce permite atât lichidelor, cât şi solidelor să-şi menţină un volum determinat şi o suprafaţă liberă, în timp ce gazele ocupă tot domeniul ce li se pune la dispoziţie. Ca o consecinţă a interacţiunilor puternice între particulele constituente, lichidele şi solidele prezintă o *compresibilitate redusă* (coeficientul de compresibilitate variază între 2×10^{-6} şi 2×10^{-4} atm^{-1} la lichide, iar la solide este de ordinul a 10^{-6} atm^{-1}). Compresibilitatea mică a mediilor condensate se explică prin aceea că o micşorare a distanţelor intermoleculare, în general mici în aceste medii, conduce la apariţia unor forţe intermoleculare de repulsie mari.

Densităţile lichidelor şi solidelor sunt comparabile între ele; la topire, densitatea solidelor scade cu 5-30 %, în timp ce la vaporizare, densitatea descreşte de 10^2-10^3 ori.

Lichidele nu au elasticitate a formei (nu posedă modul de forfecare), deşi au un volum definit, ca şi solidele.

Lichidele obişnuite sunt *izotrope*; fac excepţie cristalele lichide, care sunt anizotrope relativ la unele proprietăţi fizice, ceea ce se poate explica prin existenţa în diferite microdomenii ale cristalului lichid, a unor grupe de molecule orientate spaţial.

În lichide se observă o *ordine locală*, sau ordine de rază scurtă, limitată la moleculele imediat vecine unei molecule date, spre deosebire de solide, în care se observă ordinea la distanţă sau ordinea de rază lungă (§10.11).

11.1.1. Clasificarea lichidelor

Clasificarea lichidelor se face în funcţie de natura forţelor de interacţiune între particulele componente. Există două clase principale: *lichide neasociate* sau *simple* şi *lichide asociate* sau *complexe*. Moleculele lichidelor simple nu au momente electrice dipolare, iar permitivitatea lor electrică (ε_r) este mică şi independentă de temperatură. În lichidele asociate se formează complexe de molecule constând dintr-un număr considerabil de molecule cu momente dipolare diferite de zero şi cu ε_r depinzând de temperatură.

Din prima categorie de lichide, neasociate, fac parte:
- lichide formate din molecule aproximativ sferice, între care se manifestă forţe de interacţiune de tip Van der Waals (de exemplu Ne, Ar, Kr, CH_4, C_6H_{14} etc.);
- lichide cu molecule biatomice, de tipul H_2, N_2, O_2, cu forţe de interacţiune de tip Van der Waals şi care pot avea momente electrice de cvadrupol;
- metale pure în stare lichidă (Hg) şi metale topite, cu forţe de interacţiune de tip coulombian între particulele componente, precum şi lichide ionice (de exemplu NaCl în stare lichidă).

Din categoria lichidelor asociate fac parte:
- lichide polare, care au molecule cu momente dipolare (de exemplu HBr);
- lichide associate, ale căror molecule au punţi de hidrogen (apa);
- lichide formate din grupări mari de molecule, ale căror proprietăţi sunt determinate de mişcarea internă a moleculelor (lichide organice, biologice etc.).

Valorile permitivităţii dielectrice a lichidelor variază între 2, pentru hidrocarburi nepolare şi 81 pentru apă.

11.1.2. Modele de lichide. Mişcarea termică a moleculelor în lichide

Pentru a explica proprietăţile macroscopice ale lichidelor pornind de la constituţia lor moleculară, s-au construit câteva modele teoretice de lichid. În general, teoria stării lichide s-a dezvoltat în trei direcţii distincte.

Pornind de la asemănarea dintre proprietăţile lichidelor şi cele ale gazelor, a apărut modelul lichidului ca gaz comprimat sau modelul cinetic, în care sunt prezente interacţiuni moleculare puternice..

Teoria lichidelor pornind de la modelul de solid cristalin dezordonat a fost dezvoltată prin lucrările lui Zernike, Prins, Debye, Lenke (1927-1933). În prezent, există mai multe variante ale acestui model, în care teoria solidului se aplică la starea lichidă: modelul celular (Eyring, Lennard-Jones şi Devonshire), modelul celular cu clusteri, modelul celular cu goluri etc.

O a treia direcţie de dezvoltare a teoriei stării lichide este proprie lichidelor, diferită atât de modelul cinetic, cât şi de modelul cristalin, dar păstrând

unele dintre ipotezele de bază ale primelor modele şi aplicându-se teoria funcţiilor de corelaţie (Hildebrand 1953).

Primul model ce încearcă explicarea proprietăţilor lichidelor este cel dat de Frenkel în 1925. Vom prezenta în mod sumar câteva aspecte privind mişcarea termică a particulelor în lichide, aşa cum rezultă din acest model.

În corpurile solide cristaline, mişcarea termică a particulelor constă din mici oscilaţii în jurul unor poziţii de echilibru fixe, situate în nodurile reţelei cristaline. La gaze, mişcarea termică a particulelor este perfect dezordonată (haotică), constând în principal din mişcări de translaţie; mişcările de rotaţie şi de oscilaţie din moleculele poliatomice nerigide adaugă grade de libertate suplimentare în calcularea căldurilor specifice.

În lichide, particulele oscilează în jurul unor poziţii de echilibru care nu sunt fixe, ca în solide, ci numai *fixate temporar*. Moleculele lichidului execută oscilaţii termice faţă de o anumită poziţie de echilibru, cu o frecvenţă medie ν_0, apropiată de frecvenţa de vibraţie a particulelor în solid şi cu amplitudinea determinată de "volumul liber" pe care îl pun la dispoziţie particulele vecine. După ce o particulă efectuează oscilaţii termice în jurul unei poziţii de echilibru un timp $\tau >> \tau_0$, $\tau_0 = 1/\nu_0$ fiind perioada vibraţiilor termice ale particulei (de ordinul 10^{-12} secunde), ea îşi schimbă poziţia de echilibru în jurul căreia oscilează.

Timpul mediu, $\overline{\tau}$, calculat pentru un număr foarte mare de molecule, este denumit *timp de relaxare* sau timp de "viaţă sedentară" al particulei şi este cu câteva ordine de mărime mai mare decât τ_0. El este o mărime caracteristică lichidului. Deplasările particulelor de lichid între două poziţii de echilibru vecine, situate la distanţa δ de ordinul de mărime al distanţei medii dintre moleculele vecine, se fac într-un timp apropiat ca ordin de mărime de perioada vibraţiilor termice τ_0 (τ_0 este numit uneori, sugestiv, timp de "viaţă pribeagă").

Dacă densitatea lichidului la o anumită temperatură este ρ, atunci putem estima distanţa medie între moleculele adiacente sub forma

$$\overline{\delta} = \left(\frac{V}{N_A}\right)^{1/3} = \left(\frac{\mu}{\rho N_A}\right)^{1/3}, \qquad (11.1)$$

unde μ este masa molară, iar N_A-numărul lui Avogadro. Pentru apă obţinem $\overline{\delta} \approx 3 \times 10^{-8}$ cm.

Mişcarea particulelor în lichide este deci compusă din *oscilaţii (vibraţii) termice* în jurul unor centre instantanee de echilibru şi din *translaţii* ale centrelor.

Translaţiile particulelor între diferite poziţii fixate temporar nu au o natură continuă, ci se fac în formă de salturi activate atunci când energia particulei depăşeşte o anumită valoare (*barieră de potenţial*). *Energia de activare* (E) pentru o tranziţie elementară, necesară pentru depăşirea barierei de potenţial, rezultă din interacţiunile între particulă şi moleculele vecine şi este exprimată prin lucrul

mecanic ce trebuie cheltuit pentru a trece particula din poziția de echilibru inițială, într-o poziție vecină. Energia de activare poate fi considerată ca un surplus de energie cinetică al particulei date, necesar acesteia pentru a părăsi particulele din vecinătatea sa, cu care interacționează și pătrunde în golul vecin; E trebuie să fie de ordinul de mărime al căldurii latente de evaporare (per particulă).

Timpul de relaxare $\overline{\tau}$, sau timpul de "viață sedentară" al particulei într-o poziție de echilibru temporară, se micșorează odată cu creșterea temperaturii după o lege exponențială de forma $\overline{\tau} \propto \exp(-E/kT)$, unde k este constanta lui Boltzmann.

În general, observațiile asupra lichidelor se efectuează într-un timp macroscopic de observare, t, mult mai mare decât $\overline{\tau}$, așa încât în timpul t are loc un număr foarte mare de translații ale moleculelor și lichidul este perceput ca un fluid. Dacă ar exista posibilitatea să observăm lichidul un timp foarte scurt (de ordinul lui $\overline{\tau}$), acesta ar fi perceput ca un solid. Astfel, dacă se măsoară compresibilitatea adiabatică, κ_S, a unui lichid cu ajutorul ultrasunetelor, când durata impulsului ultrasonic este de cca. 10^{-7} s, κ_S are aceeași valoare la lichid ca și la solidul respectiv, în timp ce pentru perioade mai mari, κ_S este același cu cel măsurat la lichid prin metode fizice directe (piezometrice, de exemplu).

Cu ajutorul difracției radiațiilor X, se pune în evidență existența unei ordonări locale a particulelor în lichide.

11.2. Lichidele ca gaze comprimate

Modelul cinetico-molecular al lichidelor pleacă de la teoria cinetico-moleculară a gazelor reale comprimate și are la bază *principiul continuității* dintre starea de gaz și cea de lichid, enunțat de Andrews (1876).

Din diagramele Andrews trasate pentru gaze reale rezultă posibilitatea trecerii continue de la starea gazoasă la cea lichidă, fără separarea fluidului în două faze diferite. Această trecere se poate face pe orice drum care ocolește domeniul bifazic, situat sub curba de saturație. Întrucât trecerea de la gaz la lichid se poate face în mod continuu, limita de separație dintre două stări este arbitrară; ambele stări pot fi cuprinse sub denumirea unitară de "stare fluidă". Continuitatea dintre cele două stări are la bază identitatea moleculelor constituente, afirmație valabilă pentru lichidele simple (moleculare și metalice).

În lichidele ionice (halogenuri alcaline, de exemplu), vaporii sunt formați din molecule, în timp ce lichidul (sărurile topite) este constituit din ioni. Studiul lichidelor ionice se face mai ușor plecând de la principiul continuității dintre starea solidă și cea lichidă.

11.2.1. Principiul continuității. Ecuații de stare

Pentru tratarea lichidelor simple ca gaze comprimate, vom considera valabile ipotezele din teoria cinetică a gazelor reale, pe baza cărora s-a dedus ecuația de stare a gazelor reale.

Moleculele de lichid asimilate cu sfere rigide, nedeformabile (indiferent dacă sunt mono- sau poliatomice), au diametre diferite, aceasta marcând diferența dintre substanțele individuale. Se face abstracție de mișcarea de vibrație a moleculelor și atomilor, ca și de rotația acestora, reducându-se astfel mișcarea moleculelor la translație, ca și în gaze.

În virtutea principiului continuității dintre gaze și lichide, vom aplica ecuația Van der Waals la starea fluidă în totalitatea sa:

$$\left(p+\frac{\nu^2 a}{V^2}\right)(V-\nu b)=\nu RT\,. \qquad (11.2)$$

Termenul $\nu^2 a/V^2$, datorat interacțiunilor între particulele componente, are valori mari în lichide, volumul molar V/ν al acestora fiind mai mic decât la gaze.

Dacă se reprezintă (în coordonate Clapeyron p,V) datele experimentale obținute pentru transformări izoterme la lichide și se compară cu rezultatele obținute prin calcul din ecuația (11.2), se constată că există abateri destul de mari ale curbelor teoretice față de cele trasate experimental, în cazul în care se păstrează aceleași valori ale constantelor a și b pentru stările lichidă și gazoasă.

În realitate, constantele a și b depind puternic de volumul molar (V/ν). Datorită diferenței mari între volumele ocupate de aceeași cantitate de substanță în stare de gaz și în stare lichidă ($V_{gaz}>>V_{lichid}$), constantele de corecție a și b vor fi diferite în cele două stări. Dacă corecțiile de presiune și de volum pentru un gaz sunt, respectiv, a și b, se obține o concordanță bună a teoriei cu rezultatele experimentale utilizând la lichide valorile $a/2$ și respectiv $b/4$.

Se pot deduce și alte forme pentru ecuația de stare a lichidelor. Derivând în raport cu T expresia lui p obținută din (11.2), se obține relația:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=\frac{\nu R}{V-\nu b}, \qquad (11.3)$$

care dă panta unei izocore în planul (T, p). Din (11.2) și (11.3) rezultă imediat ecuația:

$$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=\frac{\nu RT}{V-\nu b}=p+\frac{\nu^2 a}{V^2}. \qquad (11.4)$$

La presiuni mici (cca. 1 atm), se poate neglija p față de termenul $\nu^2 a/V^2$, care reprezintă presiunea internă foarte mare existentă în lichide (vezi § 11.2.5), așa încât se poate scrie:

$$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \approx \frac{v^2 a}{V^2},$$

sau:

$$V^2 T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \approx v^2 a = \text{const}. \qquad (11.5)$$

Am obținut astfel o altă formă a ecuației de stare pentru lichide – ecuația Hildebrand. Aceasta se verifică în cazul a numeroase lichide, la presiuni mici, cu erori în limita a 1-2 %.

11.2.2. Caracteristici volumetrice ale lichidelor

La lichide se observă unele particularități de comportare în ceea ce privește compresibilitatea, dilatarea termică, variația presiunii cu temperatura în transformări izocore, diferite de aceleași procese în gaze sau în solide.

Coeficientul de dilatare volumică (α), coeficientul de compresibilitate izotermă (κ_T) și coeficientul termic al presiunii (β) sunt definiți, respectiv, prin relațiile:

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \quad \kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \text{ și } \beta = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \qquad (11.6)$$

Variabilele termodinamice p,V,T nu sunt independente, fiind legate între ele printr-o ecuație de stare, iar între derivatele lor parțiale există relația (de tipul III.7):

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = -1, \qquad (11.7)$$

care ne permite să stabilim o relație între coeficienții definiți în (11.6):

$$\beta = \frac{1}{p} \cdot \frac{\alpha}{\kappa_T} \text{ sau } \alpha = \beta \cdot \kappa_T \cdot p. \qquad (11.8)$$

Coeficientul de dilatare are valori mult mai mici la lichide decât la gaze (pentru apă, avem α=1,5×10^{-4} K^{-1} la temperatura camerei, iar pentru un gaz ideal, α=1/T=3,66×10^{-3} K^{-1}, la temperatura T=273K).

Coeficientul α se micșorează cu creșterea presiunii, care împiedică dilatarea și crește la creșterea temperaturii, dar mai puțin decât la gaze.

Lichidele nu au formă proprie și, de aceea, în determinările experimentale trebuie să se țină cont și de dilatarea vasului ce conține lichidul respectiv. Variația absolută a volumului lichidului se exprimă ca o sumă dintre variația de volum determinată experimental (variația aparentă) și dilatarea vasului:

$$\Delta V_{abs} = \Delta V_{ap} + \Delta V_{vas}. \qquad (11.9)$$

Dacă se asociază fiecărei variații de volum un coeficient de dilatare:

$\Delta V_{abs} = \alpha \cdot V_0 \cdot \Delta T$, $\Delta V_{ap} = \alpha_{ap} \cdot V_0 \cdot \Delta T$, și $\Delta V_{vas} = \gamma_{vas} \cdot V_0 \cdot \Delta T$, (11.10)

se obține:

$$\alpha = \alpha_{ap} + \gamma_{vas}, \qquad (11.11)$$

α_{ap} fiind valoarea determinată experimental, de exemplu cu ajutorul unui dispozitiv numit *dilatometru* (vezi Supliment XI (b)).

11.2.3. Caracteristicile volumetrice anomale ale apei

La majoritatea corpurilor, volumul crește prin încălzire, iar densitatea se micșorează la creșterea temperaturii. Fac excepție apa, iodura de argint, soluția NaCl în apă și alte câteva lichide, care prezintă o variație *anomală* a volumului cu temperatura, în anumite intervale de temperatură.

De exemplu, la trecerea prin punctul T_0=4 °C și presiune atmosferică normală, panta curbei de dependență a volumului apei în funcție de temperatură își

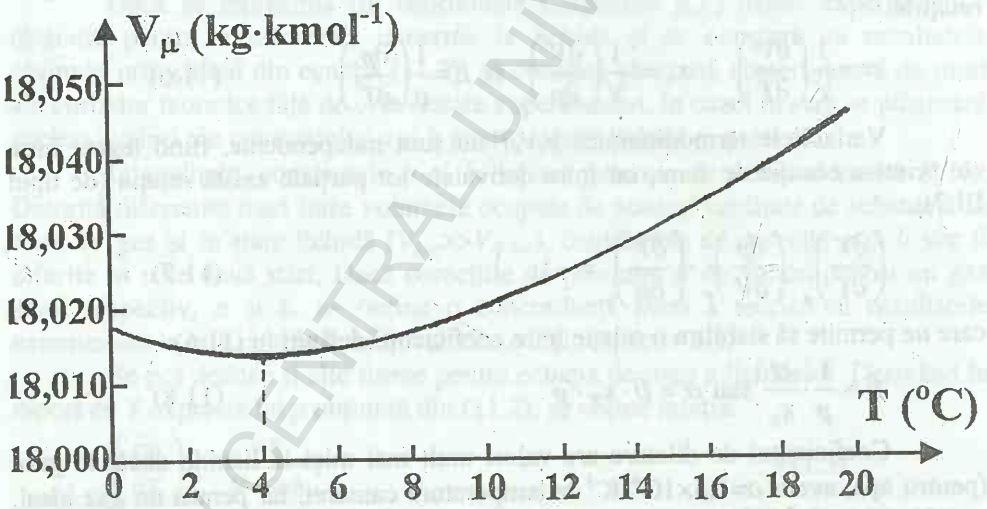


Fig. 11.1

schimbă semnul (fig. 11.1).

Coeficientul de dilatare termică în volum în condiții izobare, determinat din panta curbei experimentale din figura 11.1, satisface condițiile:

BCU ASE / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p > 0 \quad \text{pentru } T>4\ ^\circ C$$
$$\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p < 0 \quad \text{pentru } 0<T<4\ ^\circ C\,. \qquad (11.12)$$
$$\alpha = 0 \qquad \text{pentru } T=4\ ^\circ C$$

Din punct de vedere al constituției moleculare, această anomalie se explică prin aceea că moleculele de apă se asociază parțial, adică se constituie în grupe de mai multe molecule, asociate prin punți de hidrogen (v. § 10.2.8); volumul specific al moleculelor asociate H_2O, $(H_2O)_2$, $(H_2O)_3$ etc. este diferit, iar raportul concentrațiilor acestor grupe de molecule variază cu temperatura.

11.2.4. Capacitatea calorică a lichidelor

În cazul lichidelor, energia internă conține atât energia cinetică de agitație termică a particulelor, cât și energia lor potențială de interacțiune, ceea ce face ca formulele simple de calcul pentru capacitățile calorice C_V și C_p, obținute în teoria cinetico-moleculară a gazelor ideale, să nu mai poată fi aplicate. De asemenea, din ecuația de stare Van der Waals pot fi trase concluzii în concordanță cu experimentul referitor la capacitatea calorică a lichidelor. Determinările experimentale se fac prin metode calorimetrice, descrise la laborator.

Utilizând relațiile termodinamice generale (V.5) și (11.7), se vede că pentru fazele condensate (lichid și solid) diferența C_p-C_V depinde de coeficientul de dilatare α, de coeficientul de compresibilitate κ_T, de volumul V și de temperatură după o relație de forma (10.57):

$$C_p - C_V = \frac{1}{\nu}\cdot T\cdot\frac{\alpha^2 V}{\kappa_T} \neq R\,. \qquad (11.13)$$

Pentru lichide, această diferență este în general mică (la apă, valorile măsurate sunt C_p=75748,5 J/kmol·K, C_V=75706,6 J/kmol·K și C_p-C_V=41,9 J/kmol·K în cazul temperaturilor apropiate de 0 °C, iar pentru mercur la 630 °C, avem C_p=28123 J/kmol·K, C_V=22138 J/kmol·K, C_p-C_V=5985 J/kmol·K).

Capacitatea calorică a lichidelor variază cu presiunea și cu temperatura. Dacă se diferențiază în raport cu T ecuația (vezi relațiile V.8)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \qquad (11.14)$$

și se ține cont de egalitatea $(\partial S/\partial T)_p = C_p/T$, se obține, pentru ν=1 mol, relația:

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p = -T\cdot V_\mu\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}+\alpha^2\right) \cong -T\cdot V_\mu\cdot\frac{\partial \alpha}{\partial T}, \qquad (11.15)$$

în care, α fiind mic, s-a neglijat α^2 în comparație cu $\partial\alpha/\partial T$. Astfel, variația lui C_p cu presiunea se poate determina studiind variația coeficientului de dilatare α cu temperatura. Cum avem $\partial\alpha/\partial T>0$, capacitatea termică la presiune constantă se micșorează la creșterea presiunii.

Pentru variația cu volumul a mărimii C_V se obține:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T^2\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V = T\cdot p\left[\left(\frac{\partial \beta}{\partial T}\right)_V + \beta^2\right] \approx T\cdot p\left(\frac{\partial \beta}{\partial T}\right)_V, \qquad (11.16)$$

expresie asemănătoare cu (11.15).

11.2.5. Presiunea internă în lichide

În lichide se manifestă forțe puternice de coeziune între particulele constituente, ceea ce explică menținerea volumului propriu și existența unei presiuni interne, ale cărei forțe sunt dirijate de la suprafață spre interiorul lichidului.

Forțele de interacțiune între particule sunt de același tip cu cele din gazele reale. Potențialele empirice de interacțiune moleculară ce pot fi utilizate în studiul lichidelor sunt cele prezentate în § 9.1.3.

Să considerăm o porțiune din suprafața liberă a unui lichid, reprezentată în fig. 11.2 prin dreapta AB. Forțele de atracție exercitate de o moleculă asupra celor vecine acționează până la distanțe de câteva diametre moleculare și au simetrie sferică. Vom numi *sferă de atracție moleculară* sfera în centrul căreia se găsește molecula considerată, de rază egală cu raza de atracție moleculară R, adică cu distanța până la care se exercită forța de atracție a moleculei considerate; în exteriorul sferei de atracție moleculară, atracția exercitată de o moleculă asupra celorlalte poate fi neglijată. În cazul unei molecule M_1 din interiorul lichidului, în sfera sa de atracție moleculară se găsesc molecule de lichid distribuite uniform și simetric; acțiunile lor asupra moleculei M_1 se compensează reciproc și, ca urmare, molecula M_1 se poate mișca în lichid la fel ca într-un gaz ideal.

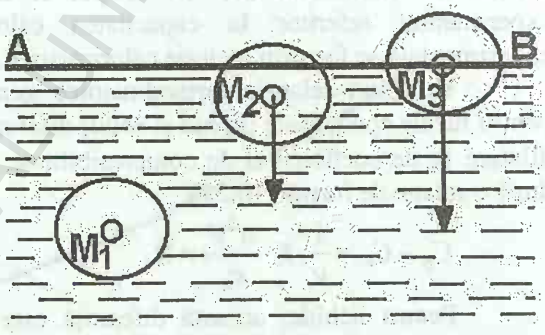


Fig. 11.2

Numim *presiune termică* (p_t) presiunea datorată mișcării de agitație termică a moleculelor din interiorul lichidului.

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Presupunând că moleculele de lichid nu se pot mişca decât într-un volum liber (V_{li}-b), unde b reprezintă covolumul (vezi § 9.2.1 şi Supliment IX (b)), se poate evalua presiunea termică aplicând ecuaţia de stare Van der Waals:

$$p_t \cdot (V - \nu b) = \nu RT \text{ sau } p_t = \frac{\nu RT}{V - \nu b}. \qquad (11.17)$$

Moleculele M_2 şi M_3 (fig. 11.2) din stratul superficial (de grosime R) suferă o atracţie mai mare din partea moleculelor de lichid decât din partea moleculelor de gaz, datorită diferenţei de densitate între lichid şi gaz. Ca urmare, atracţia exercitată de moleculele din calota sferică inferioară este necompensată de acţiunea celor de gaz sau vapori din calota sferică superioară, iar moleculele M_2 şi M_3 sunt supuse unor forţe rezultante perpendiculare pe suprafaţa lichidului şi orientate spre interiorul acestuia.

Rezultanta acestor forţe de coeziune moleculară, exercitate asupra moleculelor cuprinse într-o suprafaţă cu aria de o unitate, din stratul superficial al unui lichid, reprezintă *presiunea internă* (p_i).

Stratul superficial are grosimea de ordinul de mărime al razei sferei de atracţie moleculară şi poate fi o suprafaţă plană sau curbă (de exemplu, în cazul picăturilor sau în tuburile capilare).

Notând cu p presiunea externă exercitată de gazul aflat deasupra lichidului, în condiţii de echilibru se poate scrie:

$$p_t = p + p_i. \qquad (11.18)$$

În general, forţele de interacţiune între molecule depind de distanţele intermoleculare şi, prin urmare, se modifică atunci când variază volumul fluidului.

Ca şi la gazele reale, presiunea internă depinde la lichide de variaţia energiei interne a acestora cu volumul.

Din expresia variaţiei energiei interne a gazului Van der Waals rezultă (relaţia 9.41):

$$p_i = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \text{ sau } p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \qquad (11.19)$$

Compararea între ele a relaţiilor (11.18) şi (11.19) conduce la expresia presiunii termice:

$$p_t = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V, \qquad (11.20)$$

care poate fi exprimată în funcţie de coeficienţii volumetrici ai lichidului:

$$p_t = -T\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = T \cdot \frac{\alpha}{\kappa_T}, \qquad (11.21)$$

BCU IAŞI CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

(ecuația lui Lewis).

Există mai multe metode de evaluare a presiunii interne la lichide. De exemplu, determinând experimental coeficienții α și κ_T, se poate calcula presiunea termică din (11.21) și apoi se determină presiunea internă $p_i=p_T-p$ (11.18). Se poate utiliza, de asemenea, ecuația Van der Waals pentru calcularea presiunii interne, exprimată prin termenul $v^2a/V^2=p_i$.

Un alt mod de a calcula valoarea lui p_i are la bază presupunerea că, pentru a părăsi lichidul în cursul procesului de vaporizare, moleculele de lichid trebuie să efectueze un lucru mecanic împotriva presiunii interne (pentru învingerea coeziunii) și acesta poate fi exprimat prin căldura latentă de vaporizare. Pentru 1 mol de lichid cu volumul molar V_μ se poate scrie $p_i \cdot V_\mu=\lambda$, unde λ reprezintă căldura latentă molară de vaporizare, deci presiunea internă poate fi determinată din relația $p_i=\lambda/V_\mu$.

Presiunea internă a lichidelor se poate evalua și prin relația $p_i=\pi\cdot\sigma/d$, dată de N. Bărbulescu în 1936, în care σ reprezintă coeficientul de tensiune superficială al lichidului, iar d – diametrul molecular.

Valorile lui p_i pentru lichide moleculare, obținute prin diferite metode experimentale, sunt comparabile între ele; dăm ca exemplu în tabelul 11.1 astfel de valori, determinate în condiții normale de temperatură și presiune exterioare.

Tabelul 11.1. Presiunea internă pentru T=0 °C, p=1 atm

Lichidul	p_i (atm)
Br_2	4937
Hg	39190
C_6H_6	3420
C_2H_5Cl	3298
$(C_2H_5)_2O$	2889

Tabelul 11.2. Presiunea internă a oxigenului (T=80K) și a alcoolului etilic (T=293K) în funcție de presiunea exterioară

p (atm)	Oxigen	Alcool etilic
100	34	2900
200	135	2900
400	383	2900
800	745	2850
1500	1149	2780
2000	1286	2675

Formulele de calcul al presiunii interne trebuie corectate în cazul utilizării lor pentru calculul lui p_i la lichide ionice și metalice.

BCU IASI / CENTRALA UNIVERSITARA

În tabelul 11.2 se poate urmări dependența presiunii interne de presiunea exterioară ce acționează asupra lichidului.

11.3. Fenomene de suprafață

Observațiile experimentale arată că picăturile mici de lichid au o formă aproape sferică (ușor vizibil în cazul mercurului), comportându-se ca și cum ar fi înconjurate de o membrană elastică, care are tendința de a se contracta. În sistemele formate dintr-un număr foarte mare de picături de dimensiuni mici (sisteme disperse, ceață, emulsii, aerosoli), ca și în sistemele bidimensionale (pelicule de lichid), efectele de suprafață devin importante în calcularea energiei interne.

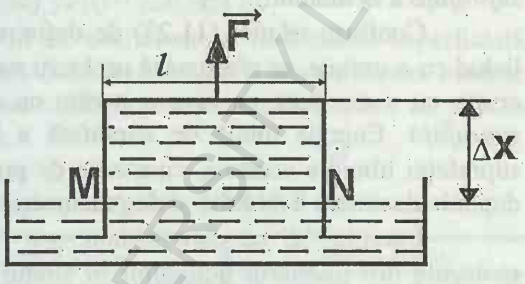


Fig. 11.3

11.3.1. Tensiunea superficială

Să considerăm, spre exemplu, pelicula de lichid ce se formează între laturile unui cadru rigid (metalic), care a fost scufundat în lichid și apoi ridicat (fig. 11.3). Pentru a trage cadrul din lichid, trebuie să acționăm cu o forță F, deplasându-l în sus pe distanța Δx. Aceasta înseamnă că pentru a forma pelicula de lichid de pe cadru, deci pentru a mări aria suprafeței lichidului, s-a cheltuit un lucru mecanic.

Luând în considerare ambele fețe ale peliculei, lucrul mecanic necesar pentru a mări aria suprafeței cu $\Delta s=2\cdot l\cdot\Delta x$, este

$$\delta L=\sigma\cdot\Delta s=\sigma\cdot 2l\Delta x=F\cdot\Delta x, \qquad (11.22)$$

unde factorul de proporționalitate

$$\sigma=\frac{\delta L}{\Delta s}=\frac{F}{2l} \qquad (11.23)$$

reprezintă *coeficientul de tensiune superficială*. Acesta este egal cu lucrul mecanic consumat pentru mărirea ariei suprafeței libere a lichidului cu o unitate, sau cu forța de tensiune superficială exercitată pe unitatea de lungime a conturului peliculei. Unitatea de măsură pentru σ în SI este $J/m^2=N/m$.

Forțele de tensiune superficială sunt tangente la suprafața liberă a lichidului (în planul peliculei, în fig. 11.3) și sunt uniform distribuite pe întreg conturul, perpendicular pe acesta și tinzând să micșoreze aria suprafeței libere. Moleculele din interiorul lichidului sunt supuse forțelor de coeziune. Energia lor se

BCU CLUJ-NAPOCA UNIVERSITY LIBRARY

compune din energia de agitație termică și din energia potențială datorată forțelor de interacțiune între particulele componente, numită *energie de coeziune*.

Energia moleculelor din stratul superficial este mai mare decât a celora din interiorul lichidului; pentru a aduce o moleculă aflată în interiorul lichidului în stratul superficial, trebuie să se efectueze un lucru mecanic împotriva presiunii interne exercitate de moleculele din stratul superficial. Surplusul de energie al moleculelor de la suprafața lichidului față de cele din interior formează *energia de suprafață* a lichidului.

Conform relației (11.23) de definire a lui σ, mărind aria suprafeței unui lichid cu o unitate, se efectuează un lucru mecanic egal cu σ, iar energia lichidului crește cu o cantitate pe care o notăm cu A și o numim *constanta energiei de suprafață*. Energia totală de suprafață a lichidului este proporțională cu aria suprafeței libere a acestuia, constanta de proporționalitate fiind mărimea $A=\sigma$, ce depinde de natura lichidului și de presiunea sa internă.

Energia ΔE pe care trebuie s-o furnizăm unui lichid pentru a aduce molecule din interiorul lichidului în stratul superficial, mărind astfel cu ΔS aria suprafeței sale, este

$$\Delta E = A \cdot \Delta S = \sigma \cdot \Delta S . \qquad (11.24)$$

Întrucât starea cea mai stabilă a unui sistem termodinamic corespunde unui minim al energiei sale interne, volumul lichidului va adopta acea formă pentru care energia de suprafață este minimă, adică cea mai mică suprafață compatibilă cu volumul respectiv (forma sferică, pentru picăturile de lichid).

Pentru a estima energia de suprafață, să ne imaginăm o coloană de lichid cu aria secțiunii transversale de o unitate, care ar putea fi ruptă în două coloane, într-un mod oarecare. Suprafața lichidului își mărește astfel aria, întrucât la rupere apar două suprafețe noi, cu aria de o unitate fiecare. Pentru a învinge coeziunea dintre moleculele situate de fiecare parte a coloanei rupte, trebuie să furnizăm o anumită energie. Fie $\mathcal{N}$ numărul moleculelor cuprinse într-o suprafață cu aria de o unitate. Dacă d este diametrul unei molecule, atunci putem estima $\mathcal{N} \approx 1/d^2$.

După rupere, fiecare moleculă din stratul superficial nu mai este înconjurată de același număr z de vecini apropiați (numărul de coordinație), ci are în medie $z/2$ vecini, situați într-o emisferă. Deci pentru a realiza ruperea coloanei trebuie distruse $z\mathcal{N}/2$ interacțiuni între molecule, pentru aceasta fiind necesară energia $(1/2)\cdot z\mathcal{N}\varepsilon$, unde ε reprezintă adâncimea gropii de potențial; se realizează astfel două suprafețe unitate noi.

Energia de suprafață necesară pentru a crea o suprafață cu aria de o unitate (constanta energiei de suprafață) este așadar:

$$E_s = A = \frac{1}{4} z\mathcal{N}\varepsilon = \sigma . \qquad (11.25)$$

Pe baza ultimei relații, se poate estima adâncimea gropii de potențial. Astfel, în cazul azotului lichid, în condiții normale de presiune, la o temperatură apropiată de cea de fierbere (77 K), densitatea este $\rho = 0{,}81\times10^3$ kg/m^3, coeficientul de tensiune superficială are valoarea $\sigma = 8{,}7\times10^{-3}$ N/m (masa molară este $\mu = 28\times10^{-3}$ kg/mol). Rezltă un volum molar $V_0 = 25\times10^{-6}$ m^3 și un diametru molecular de aproximativ $(V_0/N_A)^{1/3} \approx 3{,}9$ Å. Rezultă că numărul moleculelor dintr-o suprafață unitate a stratului superficial este $N = 1/d^2 \approx 6{,}7\times10^{18}$ molecule/m^2. Dacă se consideră $z = 10$, rezultă (relația 11.23) valoarea $\varepsilon \approx 0{,}5\times10^{-21}$ J=0,003 eV.

În tabelul 11.3 prezentăm valori ale coeficientului de tensiune superficială, determinate experimental, în cazul unor lichide moleculare la temperatura camerei și pentru metale și săruri ionice în stare topită, la temperaturi apropiate de punctul de solidificare al substanței respective.

Tabelul 11.3. Coeficientul de tensiune superficială (în 10^{-3} N/m) al unor lichide

Lichide moleculare			Lichide ionice			Metale lichide		
Lichidul	σ	T (°C)	Lichidul	σ	T (°C)	Lichidul	σ	T (°C)
Apă	72,8	20	NaCl	111,53	802	Cupru	1280	1120
Benzen	28,88	20	KCl	98,88	770	Argint	920	970
Toluen	28,4	20	CsCl	92,46	646	Aur	1127	1070
Nitroben-zen	41,8	20	NaBr	99,55	750	Mercur	465	20
Acetonă	23,32	20	RbBr	100,73	685	Galiu	725	30
Alcool etilic	23,32	20	KI	79,37	681	Indiu	340	160
Alcool metilic	22,60	20	CsI	74,86	626	Wolfram	2310	3300

Coeficientul de tensiune superficială scade cu temperatura, anulându-se practic la temperatura critică.

Presiunea exterioară ce se exercită asupra unui lichid influențează coeficientul de tensiune superficială în același sens în care acționează și presiunea internă. Întrucât presiunea internă în lichide are valori foarte mari, numai presiunile externe mari vor exercita o influență semnificativă asupra lui σ.

11.3.2. Presiunea internă sub o suprafață de lichid curbă. Formula lui Laplace

Dacă suprafața lichidului este curbă, atunci pentru realizarea echilibrului mecanic al sistemului este necesar să ținem cont și de forțele de tensiune superficială.

Să considerăm mai întâi o porțiune de formă sferică a suprafeței de separație între două faze volumice, caracterizate prin presiunile p' și p'' (fig. 11.4, a). Presupunem că efectul gravității poate fi neglijat. Forțele de tensiune superficială acționează pe întreg conturul bazei suprafeței de lichid, aflat în planul (AA') (în cazul tuburilor capilare, acest contur reprezintă intersecția suprafeței lichidului cu pereții tubului).

Fie δA aria unui element de suprafață și $\delta A'$ aria proiecția lui în planul (AA') (fig. 11.4, b). Forța ce se exercită normal pe elementul de suprafață cu aria δA este $\delta F_n = (p''-p')\cdot\delta A$, iar componenta acesteia în lungul axei OZ este:

$$\delta F_z = (p''-p')\cdot\delta A\cdot\cos\gamma = (p''-p')\cdot\delta A'. \qquad (11.26)$$

Suma tuturor componentelor forțelor ce acționează în direcția OZ este $(p''-p')\cdot A' = (p''-p')\cdot\pi\rho^2$, unde A' este aria cercului de rază ρ din planul (AA').

În același timp, tensiunea superficială exercită o forță $\delta F^{\sigma}=\sigma\cdot\delta l$ pe fiecare element de contur δl al circumferinței bazei. Proiecția acestei forțe în lungul axei OY este $(\delta F^{\sigma})_z=-(\sigma\cdot\cos\gamma'\cdot\delta l)$, iar suma acestor proiecții este:

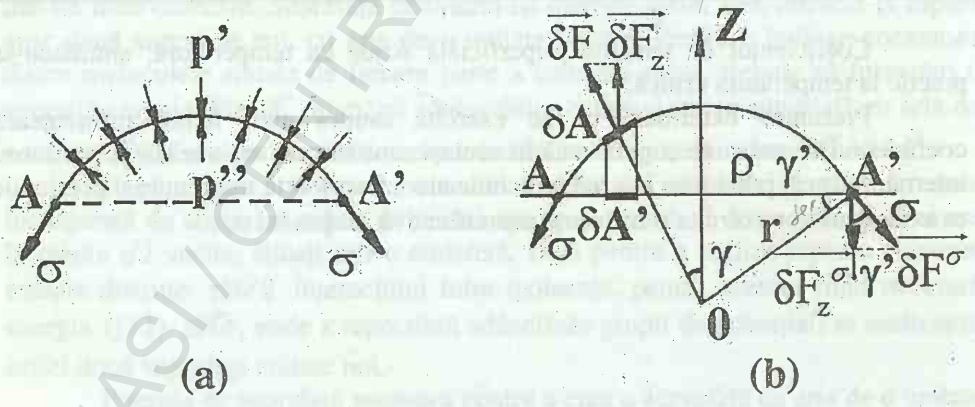


Fig. 11.4

$$-\sigma\cdot\cos\gamma'\int_0^{2\pi\rho}\delta l = -\sigma\cdot\frac{\rho}{r}\cdot 2\pi\rho = -\frac{2\sigma}{r}\cdot\pi\rho^2. \qquad (11.27)$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Întrucât există o simetrie a sistemului față de axa OZ, toate forțele normale la această axă se vor compensa şi rezultanta lor va fi nulă. Pentru a se realiza echilibrul mecanic, este necesar de asemenea ca rezultanta forțelor ce acționează în lungul axei OZ să se anuleze:

$$(p''-p')\cdot\pi\rho^2-\frac{2\sigma}{r}\cdot\pi\rho^2=0,$$

adică să fie satisfăcută relația:

$$p''-p'=\frac{2\sigma}{r}. \qquad (11.28)$$

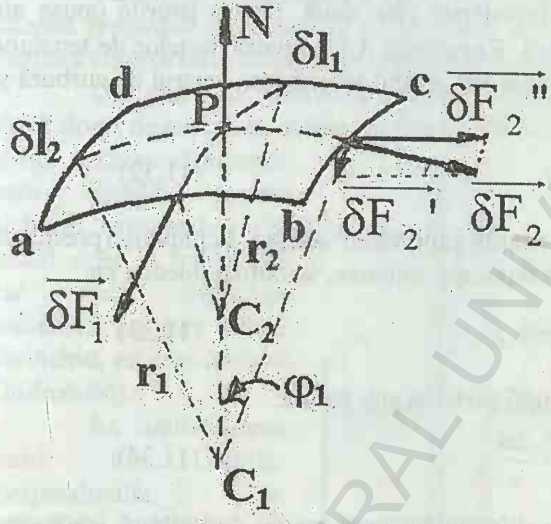


Fig. 11.5

Ecuația obținută arată că, datorită tensiunii superficiale, o suprafață sferică cu raza de curbură r poate menține echilibrul mecanic între două fluide având presiuni diferite p'' şi p'. Faza dinspre partea concavă a suprafeței exercită o presiune p'' care este mai mare decât presiunea p' ce se exercită dinspre partea convexă (mărimile σ şi r fiind pozitive).

În cazul unei suprafețe plane ($r=\infty$) rezultă $p''=p'$. Deci o suprafață de separație plană poate exista numai dacă presiunile fluidelor pe cele două fețe ale planului separator sunt egale.

Dacă se consideră o suprafață de o formă oarecare în locul aceleia sferice, condiția de echilibru mecanic în fiecare punct al suprafeței este dată de *formula lui Laplace*:

$$p''-p'=p-p_i=\sigma\left(\frac{1}{r_1}+\frac{1}{r_2}\right), \qquad (11.29)$$

unde r_1 şi r_2 sunt cele două raze de curbură principale ale suprafeței în punctul considerat. Pentru a demonstra această formulă, să reprezentăm suprafața de separație a celor două faze sub forma unui dreptunghi curbiliniu (abcd) foarte mic (fig. 11.5), cu laturile δl_1 şi δl_2. Forța de tensiune superficială ce acționează asupra

laturii bc este $\delta F_2=\sigma\cdot\delta l_2$, iar proiecția ei pe direcția AC_1, cu valoarea $\delta F_2\cdot tg\varphi_1$, are, în cazul unghiurilor φ_1 mici, expresia:

$$\delta F_2' = \delta F_2 \cdot tg\varphi_1 \approx \delta F_2 \cdot \varphi_1 = \sigma \cdot \delta l_2 \cdot \frac{\delta l_1}{2r_1} = \frac{\sigma \cdot \delta S}{2r_1}, \qquad (11.30)$$

în care avem $\delta S=\delta l_1\cdot\delta l_2$.

În mod analog, pe latura ab a dreptunghiului curbiliniu acționează forța

$$\delta F_1' = \frac{\sigma \cdot \delta S}{2r_2}. \qquad (11.31)$$

Proiecțiile forțelor de tensiune superficială pe direcția perpendiculară pe normala la suprafața de arie δS, considerate câte două, pentru laturile opuse ale dreptunghiului abcd, se compensează. Rezultanta ΔF a tuturor forțelor de tensiune superficială se află pe direcția normalei PN, având sensul spre centrul de curbură și valoarea

$$\Delta F = 2\sigma \cdot \left(\frac{1}{2r_1} + \frac{1}{2r_2}\right) \cdot \delta S. \qquad (11.32)$$

Presiunea cu care apasă stratul superficial asupra lichidului (presiunea capilară), în cazul unei suprafețe de separație convexe, se obține imediat ca:

$$p_c = \frac{\Delta F}{\delta S} = \sigma \cdot \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) = p'' - p'. \qquad (11.33)$$

Relația de mai sus mai poate fi scrisă și sub forma:

$$p'' = p' + \sigma \cdot \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) = p' + \frac{2\sigma}{r}, \qquad (11.34)$$

dacă se ține cont că în geometria diferențială raza medie de curbură (r) a unei suprafețe se definește cu ajutorul razelor principale de curbură r_1 și r_2 prin relația $2/r=1/r_1+1/r_2$. În modul acesta, am demonstrat formula lui Laplace (11.29). Generalizând, putem afirma că presiunile a două sisteme separate de o suprafață curbă nu sunt egale, diferența lor fiind determinată de coeficientul de tensiune superficială σ și de raza medie de curbură a suprafeței.

Formula lui Laplace dă numai diferența presiunilor în cele două faze de volum. Pentru a calcula presiunile p' și p'' se utilizează și ecuația ce exprimă egalitatea potențialelor chimice:

$$\mu'(T,p') = \mu''(T,p''). \qquad (11.35)$$

Diferențiind relația obținută, rezultă:

$$\left(\frac{\partial\mu'}{\partial T}\right)_{p'} dT + \left(\frac{\partial\mu'}{\partial p'}\right)_T dp' = \left(\frac{\partial\mu''}{\partial T}\right)_{p''} dT + \left(\frac{\partial\mu''}{\partial p''}\right)_T dp''. \qquad (11.36)$$

BCU LIBRARY

Utilizând expresia $d\mu=-sdT+vdp$ (s şi v fiind, respectiv, entropia şi volumul molar), în condiţii de echilibru termic ($dT=0$), din (11.36) avem:

$$v'dp'=v''dp''. \qquad (11.37)$$

Cunoscând şi una dintre ecuaţiile de stare ale fazelor volumice $v'=v'(p')$ sau $v''=v''(p'')$, rezultă că din ecuaţiile (11.34) şi (11.37) se pot determina presiunile $p'(T,r)$ şi $p''(T,r)$.

11.3.3. Fenomene capilare

Tensiunea superficială a lichidelor determină anumite fenomene specifice, numite *fenomene capilare*, în recipientele cu dimensiuni mici (având razele de curbură comparabile cu cele ale suprafeţelor ce limitează volumul lichidului).

Din punct de vedere al aderenţei lichidelor la suprafeţele solide, există două tipuri de suprafeţe solide: liofile şi liofobe. Dacă un lichid udă suprafaţa unui solid, spunem că aceasta este *liofilă* pentru lichidul respectiv (în cazul apei – hidrofilă), iar dacă suprafaţa solidului nu este udată de lichid, ea este *liofobă* (hidrofobă).

La introducerea unui tub capilar perpendicular pe suprafaţa plană a lichidului dintr-un vas mare, se poate observa fie o *ascensiune capilară* a lichidului în cazul suprafeţelor liofile (sticlă-apă, de exemplu), fie o *depresiune capilară* în cazul lichidelor ce nu udă solidul (sistemul sticlă-mercur), aşa ca în fig. 11.6.

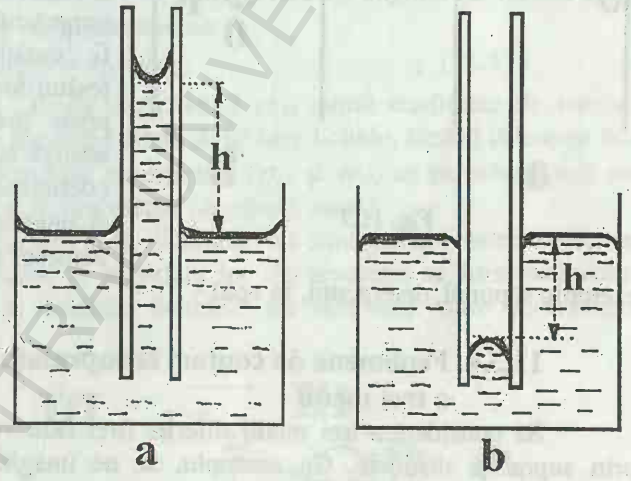


Fig. 11.6

În cazul ascensiunii în capilarul de rază r a unui lichid ce udă perfect tubul, se poate scrie condiţia de echilibru între presiunea hidrostatică exercitată de coloana de lichid de înălţime h şi presiunea suplimentară Laplace:

$$\rho gh=\frac{2\sigma}{r}, \qquad (11.38)$$

din care rezultă $h=2\sigma/\rho gr$.

Dacă lichidul udă tubul dar nu-l udă perfect, unghiul de racord al suprafeței lichidului la peretele solid este $\theta \neq 0$ (așa ca în fig. 11.7, a). În acest caz, raza meniscului de lichid este $R=r/\cos\theta$, diferită de raza r a tubului capilar, și ascensiunea lichidului în tub se determină cu relația lui Jurin:

$$h=\frac{2\sigma}{\rho g R}=\frac{2\sigma\cos\theta}{\rho g r}. \qquad (11.39)$$

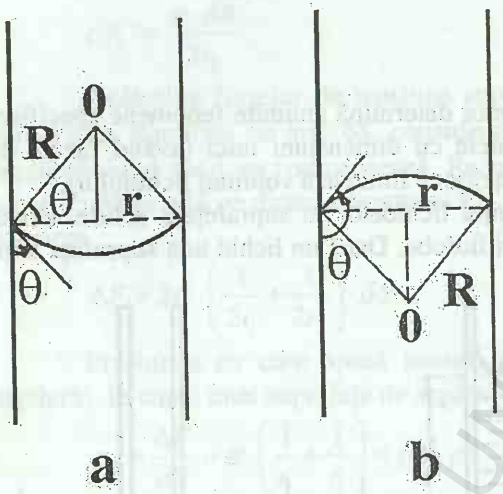


Fig. 11.7

În cazul lichidelor care nu udă tubul capilar, unghiul de racord este obtuz, $90° < \theta < 180°$ (situație reprezentată în fig. 11.7, b) și depresiunea capilară se exprimă tot prin formula lui Jurin (11.39), cu $\cos\theta < 0$.

Fenomenul de udare a solidelor prezintă foarte mare importanță în unele procese cum ar fi: curățirea suprafețelor, spălarea țesăturilor, flotația etc. Udarea se poate îmbunătăți dacă în lichid se adaugă substanțe care îi micșorează coeficientul de tensiune superficială și unghiul de racord θ; acestea se numesc substanțe tensioactive (de exemplu săpunul, detergenții, în apă).

11.3.4. Fenomene de contact la suprafața de separație a trei medii

Să considerăm trei medii diferite (trei faze volumice), separate între ele prin suprafețe distincte. Ca exemplu, să ne imaginăm o picătură de ulei pe suprafața apei, reprezentată în fig. 11.8 (a) în secțiune printr-un plan perpendicular pe suprafață.

Notăm cu σ_{12}, σ_{23} și σ_{13} coeficienții de tensiune superficială corespunzători, respectiv, suprafețelor de separație a câte două dintre cele trei medii în contact. Forțele de tensiune superficială $\overrightarrow{F_{12}}$, $\overrightarrow{F_{23}}$, $\overrightarrow{F_{13}}$ sunt orientate tangențial la suprafețele de separație; se obișnuiește notarea lor cu $\overrightarrow{\sigma_{12}}$, $\overrightarrow{\sigma_{23}}$, $\overrightarrow{\sigma_{13}}$, atunci când sunt exprimate pentru unitatea de lungime a conturului curbei de separație între cele trei faze.

La echilibru, suma vectorială a acestor forțe trebuie să fie vectorul nul și este satisfăcută relația:

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

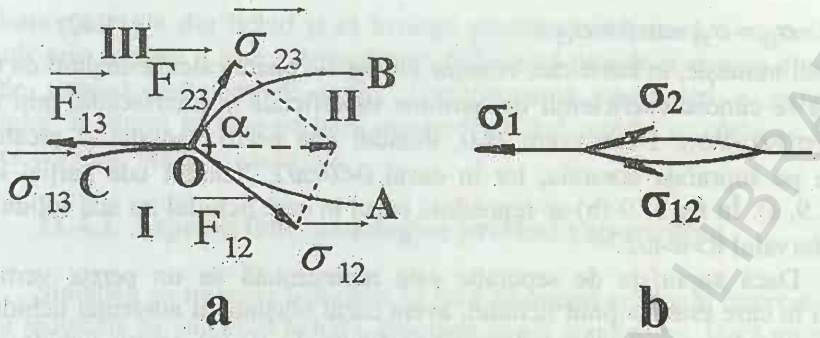


Fig. 11.8

$$\sigma_{13}^2 = \sigma_{12}^2 + \sigma_{23}^2 + 2\sigma_{12} \cdot \sigma_{23} \cdot \cos\theta\,, \qquad (11.40)$$

denumită *relația lui Neumann.*

În cazul unei picături de formă lenticulară (turtită) din lichidul (II) nemiscibil cu primul lichid (mediul I în figura 11.8, b), unghiul de racord θ este foarte mic ($\theta \approx 0$). Relația lui Neumann devine:

$$\sigma_{13} = \sigma_{12} + \sigma_{23} \text{ sau } \sigma_{12} = \sigma_{13} - \sigma_{23}\,, \qquad (11.41)$$

ceea ce arată că se poate calcula coeficientul σ_{12}, numit coeficient de *tensiune interfacială* la suprafața de separație dintre două faze lichide, făcând diferența între valorile coeficienților de tensiune superficială (σ_{13} și σ_{23}) ce caracterizează cele două medii în raport cu un al treilea mediu (de obicei aerul).

În majoritatea cazurilor, însă, lichidele nu sunt perfect nemiscibile, așa încât, după un timp oarecare, la suprafața lor de separație se formează soluții saturate ale unui lichid în celălalt; lichidele nu mai sunt pure și tensiunea interfacială se modifică.

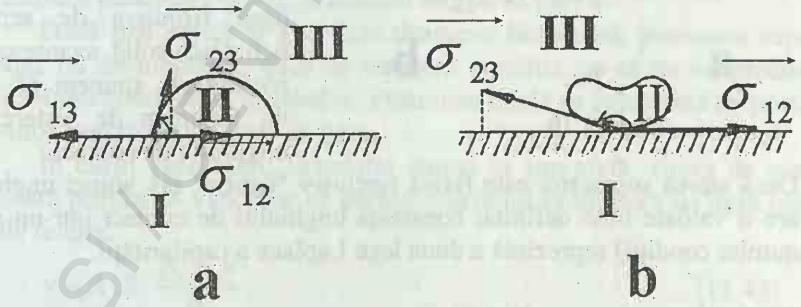


Fig. 11.9

Să mai luăm în discuție un exemplu: *contactul lichid-solid.* Ne imaginăm o picătură de lichid pe suprafața unui solid (haşurat, în fig. 11.9, a şi b). Relația de echilibru a forțelor de tensiune superficială (11.40) devine:

$$\sigma_{13} = \sigma_{23} \cdot \cos\theta + \sigma_{12} \qquad (11.42)$$

şi se mai numeşte, în acest caz, *ecuaţia Young*. Se poate calcula unghiul de racord θ, dacă se cunosc coeficienţii de tensiune superficială şi interfacială, prin relaţia $\cos\theta=(\sigma_{13}-\sigma_{12})/\sigma_{23}$. Dacă avem $\theta=0$, lichidul udă perfect solidul şi picătura se întinde pe suprafaţa acestuia, iar în cazul $0<\theta<\pi/2$, lichidul udă parţial solidul (fig.11.9, a). În fig.11.9 (b) se reprezintă cazul în care lichidul nu udă solidul şi cu θ în intervalul $\pi>\theta>\pi/2$.

Dacă suprafaţa de separaţie este reprezentată de un perete vertical al vasului în care este conţinut lichidul, avem cazul obişnuit al aderenţei lichidului la un perete solid, reprezentat schematic în figura 11.10 (a) pentru lichide ce udă vasul şi în figura 11.10 (b) în cazul lichidelor ce nu udă solidul. Şi în acest caz se aplică ecuaţia lui Young, sub forma (11.40).

Dacă suprafaţa solidului este rugoasă, atunci ecuaţia Young se aplică fiecărui element al suprafeţei, iar unghiul ce se observă între suprafaţa lichid/gaz şi suprafaţa aparentă a solidului variază în funcţie de poziţia liniei de contact.

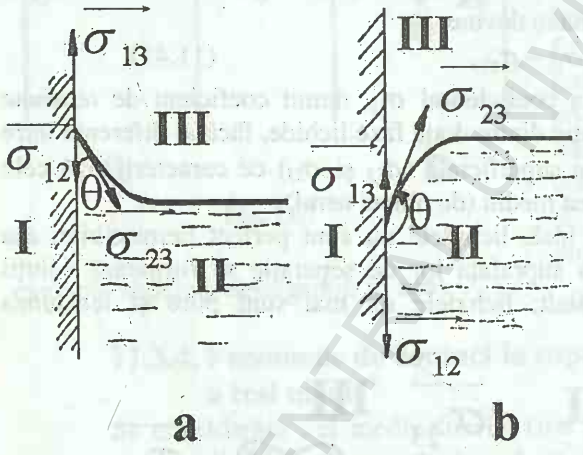


Fig. 11.10

Unghiul de contact θ este afectat de asemenea de prezenţa moleculelor adsorbite pe suprafaţă (vezi, de exemplu, aderenţa apei pe peretele unui pahar care prezintă urme de grăsimi). Unghiul θ depinde şi de "istoria" suprafeţei, adică de faptul dacă a fost sau nu udată anterior de acelaşi lichid sau dacă frontiera de separaţie lichid/gaz/solid avansează sau regresează; spunem că există un fenomen de histerezis al unghiului de contact.

Dacă starea suprafeţei este fixată (inclusiv "istoria" ei), atunci unghiul de contact are o valoare bine definită; constanţa unghiului de contact într-un sistem dat (în anumite condiţii) reprezintă a doua lege Laplace a capilarităţii.

11.4. Vaporizarea lichidelor

La orice temperatură, de la suprafaţa unui lichid se desprinde o parte din molecule, formând vapori deasupra lichidului, fenomen numit evaporare. Pentru a părăsi lichidul, moleculele ce "se evaporă" trebuie să învingă forţele de atracţie ale

celorlalte molecule din lichid şi să învingă presiunea exterioară a vaporilor deja formaţi; prin urmare o astfel de moleculă trebuie să posede o energie cinetică de agitaţie termică suficient de mare. Transformarea unei părţi a moleculelor lichidului în vapori se face pe baza moleculelor mai rapide, ce părăsesc lichidul, ceea ce conduce la răcirea acestuia.

11.4.1. Aspecte fenomenologice privind vaporizarea

Simultan cu trecerea lichidului în faza de vapori are loc şi trecerea inversă a unor molecule de vapori în lichid – fenomen numit condensare. Dacă un astfel de proces are loc într-un spaţiu închis, se ajunge la o stare de echilibru dinamic. Acest fenomen se poate realiza în mai multe moduri distincte:
- vaporizarea în vid (în spaţiu închis),
- vaporizarea în prezenţa altor gaze în spaţiul de vaporizare,
- evaporarea (vaporizarea numai la suprafaţa lichidului) şi
- fierberea, în care vaporizarea are loc în întreg lichidul, la temperatura critică de fierbere (T_f).

La această temperatură, corpul se prezintă sub forma unui amestec de două faze (lichid şi vapori) în întreg cuprinsul său. Temperatura de fierbere rămâne constantă până când toată substanţa se transformă în vapori, energia absorbită de lichid de la sursa de căldură servind la învingerea forţelor de coeziune.

Primele trei tipuri de procese de vaporizare pot avea loc la orice temperatură; viteza de vaporizare este cu atât mai mare, cu cât temperatura lichidului este mai ridicată.

În cazul vaporizării în vid, vaporii nesaturaţi respectă legile gazului ideal; vaporii saturanţi nu se supun acestor legi, iar când presiunea acestora devine egală cu presiunea exterioară ($p_s=p_{ext}$), lichidul începe să fiarbă.

Dacă mai există şi alte gaze deasupra lichidului, presiunea vaporilor săi saturanţi nu se modifică, dacă se respectă condiţia ca să nu se producă reacţii chimice între substanţele respective. Presiunea totală se calculează respectând legea lui Dalton pentru un amestec de gaze.

În cazul vaporizării lichidului numai la suprafaţă, viteza de evaporare v exprimată prin masa vaporilor ce părăsesc lichidul în unitatea de timp (dm/dt) este dată de relaţia:

$$v = A \cdot S \cdot \frac{p_m - p}{H}, \qquad (11.43)$$

în care S este aria suprafeţei libere a lichidului, H – presiunea atmosferică, p_m – presiunea maximă a vaporilor saturanţi corespunzătoare temperaturii la care se află lichidul, iar p este presiunea vaporilor nesaturanţi existenţi în atmosferă. Coeficientul A depinde de natura lichidului, fiind mai mare în cazul lichidelor uşor volatile decât în cazul celor ce se evaporă mai greu. Un lichid pur fierbe totdeauna

la aceeaşi temperatură, dacă presiunea este aceeaşi. Temperatura de fierbere se menţine constantă dacă presiunea este constantă.

Căldura latentă de vaporizare a unui lichid cu masa m este $Q_v=\lambda_v \cdot m$, unde λ_v reprezintă căldura latentă specifică de vaporizare.

Fierberea este o tranziţie de fază de ordinul întâi, pentru care se respectă ecuaţia Clapeyron-Clausius (relaţia 5.59), din care se poate afla cât este creşterea dT a temperaturii de fierbere a unui lichid atunci când presiunea creşte cu dp:

$$dT = T_f \cdot \frac{\vec{V}_v - \vec{V}_l}{\lambda_v} \cdot dp\,, \qquad (11.44)$$

unde $\vec{V}_v$ şi $\vec{V}_l$ reprezintă, respectiv, volumul molar în faza de vapori şi volumul molar al lichidului.

11.4.2. Explicaţia cinetică a fenomenului de vaporizare

Pentru a explica din punct de vedere cinetic vaporizarea lichidelor, se presupune valabilă o distribuţie a vitezelor moleculelor de lichid de acelaşi tip ca şi distribuţia vitezelor moleculelor gazului perfect (distribuţia Maxwell).

Să considerăm un lichid format din molecule identice, de masă m, în echilibru termic la temperatura T. Pentru a putea părăsi lichidul, o moleculă cu viteza v trebuie să posede o energie cinetică suficientă pentru a învinge atracţia forţelor de coeziune între molecule, respectând condiţia:

$$\frac{mv^2}{2} \geq \frac{mv_0^2}{2} = L\,, \qquad (11.45)$$

unde L este lucrul mecanic al forţelor de coeziune (în modul). Componenta minimă a vitezei unei molecule, orientate perpendicular pe suprafaţa lichidului, trebuie să fie $v_0=\sqrt{2L/m}$, pentru ca aceasta să poată părăsi lichidul.

Dacă distribuţia moleculelor după componentele v_x, v_y, v_z ale vitezei este de tip Maxwell (§ 6.4.3), probabilitatea ca o moleculă să aibă componentele vitezei în intervalele (v_x, v_x+dv_x), (v_y, v_y+dv_y) şi (v_z, v_z+dv_z) este dată de relaţia (6.39):

$$\frac{dn(v_x,v_y,v_z)}{n} = F(v_x,v_y,v_z)dv_x dv_y dv_z = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv_x dv_y dv_z\,. \qquad (11.46)$$

Să calculăm numărul de molecule din unitatea de volum care au la un moment dat componenta v_z a vitezei în intervalul (v_z, v_z+dv_z), independent de valorile celorlalte componente ale vitezei. Aceasta se obţine prin integrarea în (11.46) după componentele v_x şi v_y:

$$dn = n_1 \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2kT}\right) \cdot dv_z \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{mv_y^2}{2kT}\right) dv_y \cdot$$
$$\cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) dv_x = n_1 \cdot \left(\frac{a}{\pi}\right)^{3/2} \cdot e^{-av_z^2} \cdot dv_z \left(\sqrt{\frac{\pi}{a}}\right)^2 = n_1 \cdot \left(\frac{a}{\pi}\right)^{1/2} \cdot e^{-av_z^2} dv_z \quad ,(11.47)$$

unde n_1 reprezintă numărul moleculelor de lichid din unitatea de volum, iar a este dat de raportul $m/2kT$.

Numărul de molecule dN_l care părăsesc în unitatea de timp suprafața liberă cu aria de o unitate a lichidului este cuprins într-un cilindru cu aria bazei egală cu o unitate şi înălțimea numeric egală cu v_z, adică de volum $v_z \cdot 1$ şi poate fi exprimat prin relația:

$$dN_l = dn \cdot v_z = n_l \cdot (a/\pi)^{1/2} \cdot e^{-av_z^2} \cdot v_z dv_z, \qquad (11.48)$$

Prin integrarea corespunzătoare (cu ajutorul integralelor Poisson (vezi Supliment VI (d)), putem obține numărul moleculelor cu viteze mai mari decât v_0, care părăsesc în unitatea de timp suprafața cu aria unitate a lichidului:

$$N_l = n_l \cdot \left(\frac{a}{\pi}\right)^{1/2} \int_{v_0}^{\infty} e^{-av_z^2} \cdot v_z dv_z = \frac{n_l}{2} \cdot \left(\frac{1}{\pi a}\right)^{1/2} \cdot e^{-av_0^2}. \qquad (11.49)$$

Să calculăm numărul moleculelor de vapori care, venind din toate direcțiile, intră în unitatea de timp prin suprafața liberă unitate a lichidului ("condensează"):

$$N_v = n_v \cdot \left(\frac{a}{\pi}\right)^{1/2} \int_0^{\infty} e^{-av_z^2} \cdot v_z dv_z = \frac{n_v}{2} \cdot \left(\frac{1}{\pi a}\right)^{1/2}. \qquad (11.50)$$

În relația de mai sus, n_v este concentrația moleculară a vaporilor. Limitele de integrare se iau între 0 şi ∞, întrucât condensarea vaporilor se poate produce independent de viteza acestora, cu condiția ca să atingă suprafața lichidului.

Dacă vaporizarea are loc într-un spațiu închis, se poate ajunge la o stare de echilibru dinamic pentru care este realizată condiția $N_v = N_l$:

$$n_v = n_l \cdot e^{-av_0^2} = n_l \cdot e^{-mv_0^2/2kT}. \qquad (11.51)$$

Ținând cont că energia ce trebuie comunicată unui mol de lichid pentru a se vaporiza, adică tocmai căldura latentă, poate fi exprimată prin lucrul mecanic al forțelor de coeziune care împiedică vaporizarea lichidului ($\lambda \cdot \mu = N_A \cdot L$, cu λ – căldura latentă specifică de vaporizare) şi utilizând relația (11.45), putem scrie (11.51) sub forma:

$$n_v = n_l \cdot e^{-\lambda\mu/RT}. \qquad (11.52)$$

Ultima relație se poate scrie şi în funcție de densitățile în faza lichidă ($\rho_l = n_l \cdot m$) şi în cea de vapori ($\rho_v = n_v \cdot m$), sub forma:

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\rho_v = \rho_l \cdot e^{-\lambda\mu/RT}, \tag{11.53}$$

de unde, prin logaritmare, obținem expresia:

$$\lambda = \frac{1}{\mu} RT \cdot \ln \frac{\rho_l}{\rho_v} = \frac{1}{\mu} RT \cdot \ln \frac{V_v}{V_l}, \tag{11.54}$$

din care se poate calcula căldura latentă specifică de vaporizare, cunoscând densitățile celor două faze sau volumele lor molare.

Să luăm acum în considerare şi volumul propriu al moleculelor, de care nu am ținut cont până aici. În acest caz, volumul molar este mai mic şi relația (11.54) devine:

$$\lambda = \frac{1}{\mu} RT \cdot \ln \frac{V_v - b}{V_l - b}, \tag{11.55}$$

unde b este covolumul, a cărui semnificație fizică s-a văzut atunci când s-a studiat comportarea gazelor reale.

Cunoaşterea căldurii latente de vaporizare λ permite evaluarea adâncimii gropii de potențial, ε, şi compararea valorilor rezultate cu acelea obținute din măsurări ale coeficientului de tensiune superficială.

La temperaturi joase, energia de coeziune se poate calcula înmulțind numărul de perechi de particule imediat vecine, cu energia de interacțiune între două particule (egală cu adâncimea ε a gropii de potențial). Dacă z este numărul de coordinație, un ansamblu de N_A atomi sau molecule are $(1/2)\cdot z\cdot N_A$ perechi de vecini apropiați (de ordinul I); factorul 1/2 apare pentru a nu lua în considerare de două ori aceeaşi pereche de particule în calcularea energiei de coeziune.

Energia necesară pentru a învinge coeziunea între particulele unui mol de lichid şi a-l transforma în vapori este aproximativ egală cu căldura latentă molară de vaporizare, λ, adică $(1/2)\cdot z\cdot N_A\cdot\varepsilon \approx \lambda$.

De exemplu, în cazul azotului lichid, căldura latentă molară de vaporizare, determinată experimental, este $\lambda \approx 5{,}8\times10^6$ J/kmol, astfel încât se poate deduce pentru ε valoarea de aproximativ $1{,}8\times10^{-21}$ J$\equiv$0,01 eV, într-o estimare grosieră.

Valorile lui ε obținute din evaluarea energiei de suprafață sunt concordante calitativ cu cele obținute pe baza energiei de coeziune (estimate cu ajutorul căldurii latente), ceea ce arată că, cel puțin din punct de vedere calitativ, estimarea energiei de suprafață prin formula (11.25) este corectă.

Apare o serie de erori datorită faptului că în calculul energiei de coeziune se consideră că presiunea gazului ar fi zero atunci când atomii sunt separați la infinit, în timp ce experimental se măsoară valoarea lui λ la presiunea atmosferică. O altă sursă de erori este legată de faptul că λ depinde de temperatură (descreşte cu T), în timp ce în calculele efectuate s-a considerat constant. În calculele mai precise se ține cont de aceste erori.

11.4.3. Dependența presiunii vaporilor saturanți de temperatură

Să exprimăm acum relația (11.52) în funcție de presiunea vaporilor ($p_v=n_v\cdot k\cdot T$) și de presiunea în faza lichidă ($p_l=n_l\cdot k\cdot T$), sub forma:

$$p_v = p_l \cdot e^{-\mu\lambda/RT} = n_l \cdot k \cdot T \cdot e^{-\mu\lambda/RT}. \qquad (11.56)$$

Observăm că presiunea vaporilor saturanți (adică a vaporilor ce sunt în stare de echilibru dinamic cu lichidul din care provin) depinde exponențial de temperatura lichidului. Pentru intervale largi de temperatură, mărimile n_l și λ depind la rândul lor de temperatură, dar pentru un interval mai îngust de variație a temperaturii, ele pot fi considerate constante. Relația (11.56) se poate obține și plecând de la ecuația Clapeyron-Clausius, valabilă pentru toate transformările de fază de ordinul I (§ 5.3.2).

În practică este mai ușor de utilizat (11.56) sub forma:

$$\ln p_v = -\frac{\lambda\mu}{RT} + \ln T + C, \qquad (11.57)$$

unde $C=\ln(k\cdot n_l)$ este o constantă caracteristică lichidului. Termenul al doilea din (11.57) dă o variație lentă a lui p_v cu temperatura, așa încât, în primă aproximație, el se poate considera constant și ecuația de mai sus ia forma:

$$\ln p_v = -\frac{\lambda\mu}{R}\cdot\frac{1}{T} + C_1. \qquad (11.58)$$

Dependența corespunzătoare a presiunii vaporilor saturanți de temperatură poate fi reprezentată grafic în coordonate semilogaritmice, $\ln p_v=f(1/T)$, așa ca în figura 11.11. Mărimile p_v și T pot fi determinate experimental.

Calculând din acest grafic panta dreptei, se poate determina căldura latentă de vaporizare a lichidului (din relația $R\cdot\mathrm{tg}\beta=-\mu\cdot\lambda$).

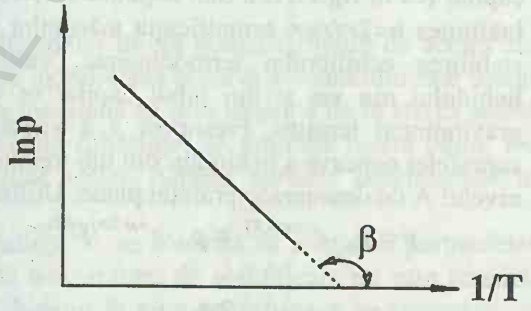


Fig. 11.11

11.4.4. Dependența presiunii vaporilor saturanți de curbura suprafeței lichidului

Să ne imaginăm o picătură sferică ce se evaporă. Pe măsura evaporării, raza picăturii scade și ca urmare, aria suprafeței picăturii se micșorează; energia superficială a lichidului din picătură se micșorează de asemenea.

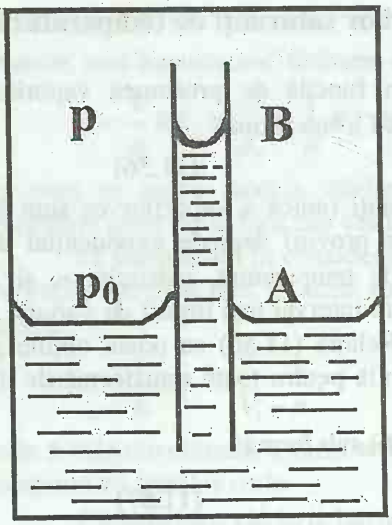


Fig. 11.12

Se ştie că orice sistem termodinamic tinde să treacă într-o stare de echilibru în care energia să fie minimă. Datorită acestui fapt, dacă într-un vas închis se găseşte un lichid cu suprafaţa plană şi pe pereţii vasului se află picături sferice din acelaşi lichid, pentru a se stabili echilibrul termodinamic, picăturile se vor evapora complet şi vaporii vor condensa pe suprafaţa plană a lichidului din vas. Aceasta înseamnă că presiunea vaporilor saturanţi deasupra picăturilor mici de lichid (sau, în general, deasupra unei suprafeţe convexe) este mai mare decât deasupra suprafeţei plane a restului lichidului.

Energia superficială nu se modifică în timpul evaporării lichidului de pe o suprafaţă plană, deoarece atât valoarea lui σ, cât şi aria suprafeţei, nu se modifică prin evaporare.

Să încercăm să calculăm cu cât diferă presiunea vaporilor saturanţi deasupra unei suprafeţe curbe faţă de aceea de deasupra unei suprafeţe plane. Considerăm un vas închis ce conţine un lichid în care este introdus parţial un tub capilar (ca în fig.11.12). Sub acţiunea forţelor capilare, lichidul urcă în tub până la înălţimea $h=2\sigma/\rho gr$, semnificaţia mărimilor fiind aceeaşi ca şi în § 11.3.3. După stabilirea echilibrului termodinamic, vasul fiind închis, deasupra suprafeţei lichidului din vas şi din tubul capilar se vor găsi vapori saturanţi, în câmpul gravitaţional terestru. Presiunea p a vaporilor saturanţi la nivelul B deasupra suprafeţei concave a lichidului din tub trebuie să fie mai mică decât presiunea p_0 la nivelul A de deasupra suprafeţei plane. Utilizând formula barometrică, obţinem:

$$p = p_0 \cdot e^{-\mu gh/RT} = p_0 \cdot e^{-\mu \cdot 2\sigma/\rho RTr},$$

sau

$$\ln\frac{p}{p_0} = -\frac{\mu}{\rho RT}\cdot\frac{2\sigma}{r}, \qquad (11.59)$$

ρ fiind densitatea lichidului.

Se poate obţine şi o formulă aproximativă, mai simplă, pentru a exprima legătura între p, p_0 şi raza de curbură a suprafeţei. Astfel, diferenţa între presiunile vaporilor saturanţi în punctele A şi B poate fi considerată ca fiind egală aproximativ cu presiunea coloanei de vapori saturanţi (cu densitatea ρ_0) de înălţime h:

$$p_A - p_B = p_0 - p = \rho_0 gh = \rho_0 g \frac{2\sigma}{\rho r g},$$

adică

$$p = p_0 - \frac{\rho_0}{\rho} \cdot \frac{2\sigma}{r}. \qquad (11.60)$$

Rezultă astfel că deasupra unei suprafețe concave de lichid, presiunea vaporilor saturanți este mai mică decât deasupra unei suprafețe plane, așa după cum se vede și din formula (11.59); deasupra suprafețelor convexe presiunea este mai mare decât deasupra celor plane.

Ca exemplu, să aplicăm relația (11.59) pentru o picătură sferică de apă la temperatura mediului înconjurător (300 K). Cunoscând densitatea apei, ρ=1000 kg/m^3 și masa molară μ=18×10^{-3} kg/mol, rezultă că, pentru o picătură de ceață cu raza $r \cong 10^{-5}$ m, raportul presiunilor vaporilor saturanți este p/p_0=1,01, adică diferența de presiune între suprafața picăturii și suprafața plană este de ~1 %. Pentru o picătură cu raza $r \cong 10^{-9}$ m, rezultă p/p_0=3, adică presiunea vaporilor deasupra picăturii devine triplă față de presiunea de deasupra suprafeței plane; aceste particularități joacă un rol deosebit în procesele de fierbere, de formare a picăturilor de ploaie și în fenomenele meteorologice.

11.5. Lichidele ca solide dezordonate

Multe proprietăți fizice ale lichidelor diferă numai cu puțin de acelea ale solidelor. Astfel, de exemplu, la topire modificarea relativă a volumului este destul de mică (de aproximativ 10 %). Asta înseamnă că prin tranziția de la starea solidă la cea lichidă, distanțele între particulele substanței se schimbă foarte puțin. De asemenea, căldura molară a corpurilor solide rămâne aproape neschimbată în timpul topirii.

Prin analiza structurală cu radiații X, se constată că aranjarea particulelor în lichide la temperaturi apropiate de temperatura de solidificare nu este haotică. Difractogramele de radiații X ale lichidelor la temperaturi joase se aseamănă cu cele ale corpurilor solide policristaline.

Un lichid poate fi considerat ca un corp format dintr-un număr foarte mare de particule cristaline, neorientate, de mărime submicroscopică (numite regiuni cybotaxice). În interiorul fiecărei regiuni cybotaxice, se menține un aranjament cristalin relativ regulat al atomilor sau moleculelor.

Pentru studierea stării lichide este la fel de importantă tratarea acestora ca solide dezordonate, alterate, în care ordinea la distanță dispare, ca și tratarea lor plecând de la principiul continuității dintre starea gazoasă și cea lichidă.

11.5.1. Structura lichidelor. Modelul celular

Pornind de la similitudinea parţială dintre starea lichidă şi cea solidă, au fost dezvoltate mai multe modele de structură pentru starea lichidă: modelul celular, modelul celular cu goluri, modelul tunel. Aceste modele asimilează lichidele cu o reţea cristalină ordonată, în care ordinea la distanţă a fost distrusă; de aceea se mai numesc modele reticulare (sau de reţea) ale stării lichide.

În modelul celular, ipotezele de bază sunt următoarele:

- lichidul poate fi considerat ca fiind format din celule identice, fiecare celulă conţinând numai o particulă (atom, moleculă, ion, în funcţie de natura lichidului),
- centrele tuturor celulelor formează o reţea spaţială regulată,
- particulele lichidului se mişcă în celulele lor, independent unele de altele.

Dacă notăm cu a distanţa dintre centrele celulelor (aproximativ egală cu distanţa dintre particulele vecine) şi cu m masa unei particule, atunci putem scrie densitatea lichidului ca $\rho=m/a^3$. Dacă notăm cu M masa unui mol de lichid şi cu N_A-numărul lui Avogadro, rezultă că $M=N_A\cdot\rho\cdot a^3$. Volumul unei celule este $v=a^3=V_\mu/N_A$ (V_μ este volumul molar).

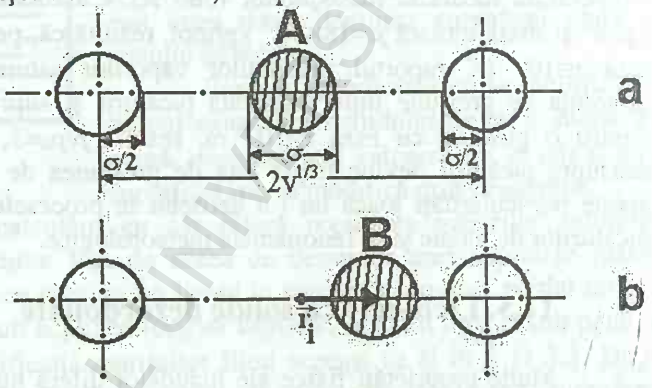


Fig. 11.13

Pentru a evalua volumul liber, în care se pot mişca moleculele, să considerăm că reţeaua spaţială a lichidului este cubică simplă; aplicăm astfel cea de a doua ipoteză din modelul celular. Să considerăm un şir de particule din lungul axei OX din reţea (fig. 11.13, a). Particula mobilă din centru (haşurată) se poate mişca liber în direcţia OX, pe distanţa maximă:

$$2v^{1/3}-2\sigma=2(v^{1/3}-\sigma), \qquad (11.61)$$

unde σ reprezintă diametrul molecular.

Presupunem că parcursul liber al unei particule este acelaşi în direcţiile OX, OY şi OZ. Volumul liber pentru mişcarea unei particule este

$$v_f=8(v^{1/3}-\sigma)^3. \qquad (11.62)$$

Să încercăm să exprimăm acest volum în funcţie de covolumul b, definit în acelaşi mod ca şi pentru gazele reale ce se supun ecuaţiei Van der Waals, sub forma

$$b = 4 \cdot \frac{4\pi}{3}\left(\frac{\sigma}{2}\right)^3 \cdot N_A . \qquad (11.63)$$

Din ultima relaţie rezultă:

$$\sigma = 2\left(\frac{3b}{16\pi N_A}\right)^{1/3} = 0{,}7816\left(\frac{b}{N_A}\right)^{1/3}, \qquad (11.64)$$

iar din (11.62) obţinem:

$$v_f = \left[\left(\frac{V_\mu}{N_A}\right)^{1/3} - 0{,}7816\left(\frac{b}{N_A}\right)^{1/3}\right]^3 . \qquad (11.65)$$

Constanta c=0,7816 depinde de tipul de reţea spaţială ales (0,7816 pentru reţeaua cubică simplă; 0,7163 pentru cub centrat în volum; 0,6962 pentru reţeaua c.f.c.), depinzând astfel de natura lichidului.

Să evaluăm acum integrala de configuraţie sau integrala stărilor (funcţia de partiţie), definită în § 7.2.3, ce are în acest caz expresia

$$Z_N = \frac{1}{N!}\int\ldots\int e^{-E(\vec{r})kT}\, d\vec{r}_1 \cdot d\vec{r}_2 \cdot \ldots d\vec{r}_N , \qquad (11.66)$$

cu semnificaţia cunoscută a mărimilor; variabila $\vec{r}$ are un caracter vectorial.

Conform celei de a treia ipoteze de bază a modelului celular, energia unei molecule nu depinde de poziţia celorlalte molecule şi mişcarea sa este independentă de a celorlalte. Energia sistemului poate fi evaluată astfel, cu aproximaţie, printr-o sumă de termeni în care fiecare depinde de poziţia unei singure molecule. Notăm cu E(O) energia potenţială a unui mol de lichid când toate particulele constituente ocupă centrele celulelor proprii şi cu $\left[\Psi(\vec{r}_i) - \Psi(\vec{O})\right]$ variaţia energiei potenţiale când molecula "i" se deplasează faţă de centrul celulei cu vectorul $\vec{r}_i$, restul particulelor fiind considerate în centrele celulelor proprii (în fig. 11.12 (b), molecula din centru se află în poziţia B). Energia sistemului este:

$$E = E(O) + \sum_i \left[\Psi(\vec{r}_i) - \Psi(\vec{O})\right]. \qquad (11.67)$$

Pentru fiecare particulă, $\Psi(\vec{r}_i)$ depinde numai de vectorul $\vec{r}_i$, ce reprezintă deplasarea faţă de centrul celulei şi este independent faţă de mişcarea particulelor din celulele vecine (aproximaţia Einstein-Grüneisen).

Energia E(O) poate fi dedusă din energia molară de vaporizare (care este egală cu -E(O)). În cazul lichidelor moleculare, Hildebrand a arătat că energia de vaporizare depinde de parametrii T şi V printr-o funcţie de forma

$$E(O) = -\frac{a(T)}{V}, \qquad (11.68)$$

BCU "MIHAIL KOGĂLNICEANU" UNIVERSITY LIBRARY

în care a depinde de natura lichidului şi de temperatura la care are loc vaporizarea.

Să calculăm integrala de configuraţie (11.66) utilizând volumul liber dat de relaţia (11.65) şi energia $E(O)$ din (11.68); considerăm pentru calcularea energiei că particulele se află în centrele celulelor, deci avem $\vec{r}_i = 0$ şi $E(r)=E(O)$. Obţinem astfel:

$$Z_N = 8^N \cdot e^{a/kTV}\left[\left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} - 0{,}7816\left(\frac{b}{N}\right)^{1/3}\right]^{3N}. \qquad (11.69)$$

Se calculează apoi energia liberă a sistemului (utilizând relaţia 7.36), $F=-NkT\ln Z_N$ şi presiunea

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = kT\left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial V}\right)_T. \qquad (11.70)$$

Se ajunge astfel la relaţia:

$$p = -\frac{a}{V^2} + \frac{RT}{V - 0.7816b^{1/3}\cdot V^{2/3}},$$

care se poate scrie şi sub forma:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)\left(V - 0{,}7816b^{1/3}\cdot V^{2/3}\right) = RT. \qquad (11.71)$$

Am obţinut astfel *ecuaţia de stare a lui Eyring*, asemănătoare cu ecuaţia Van der Waals, de care diferă prin corecţia de volum, care depinde de volumul V al lichidului. Constanta c are valoarea 0,7816.

Ecuaţia de stare a lui Eyring dă rezultate concordante cu datele experimentale în cazul lichidelor moleculare (eter etilic, tetraclorură de carbon, benzen etc.).

J. E. Lennard-Jones şi A. F. Devonshire dau o tratare mai riguroasă a teoriei lichidelor în modelul celular; prezentarea acesteia iese însă din cadrul lucrării de faţă.

Dilatarea lichidelor se explică satisfăcător în modelul celular, presupunând modificarea dimensiunilor celulelor prin încălzire. Modelul celular cu goluri dă o explicaţie bună atât pentru dilatarea termică, cât şi pentru variaţia volumului lichidelor prin solidificare.

Se ştie că volumul celor mai multe substanţe creşte prin topire (excepţie făcând apa, galiul, bismutul). Din determinări de difracţie a radiaţiilor X şi a neutronilor rezultă că numărul particulelor celor mai apropiate de o particulă dată (indicele său de coordinaţie) descreşte prin topire. Rezultă că prin topire cresc distanţele dintre particule şi descreşte numărul de vecini apropiaţi ai unei particule date. Aceasta sugerează prezenţa unor locuri vacante în reţeaua spaţială a lichidului, neocupate de particulele constituente, locuri numite *goluri* sau *vacanţe*.

Prezența celulelor vacante permite explicarea curgerii și difuziei lichidelor. În modelul celular cu goluri, dilatarea termică poate fi explicată în principal prin creșterea numărului de goluri din rețea, la care se poate adăuga și o creștere a dimensiunilor celulelor. Se explică de asemenea tensiunea superficială și presiunea internă în lichide. Toate aceste aspecte au fost tratate teoretic de H. Eyring, D. Henderson, B.J. Stover ș.a., obținându-se rezultate în bună concordanță cu datele experimentale pentru lichidele ionice și moleculare.

11.5.2. Fenomene de transport în lichide

În lichide au loc fenomene de transport atunci când există o neomogenitate spațială (un gradient) de densitate, de temperatură sau de viteză ordonată a moleculelor. Aceste fenomene se supun aceloraşi legități fizice ca și cele exprimate prin ecuațiile diferențiale ale fenomenelor de transport în gaze (cap.8).

Expresiile deduse pentru coeficienții de transport în gaze nu sunt totuși aplicabile la lichide.

Vâscozitatea lichidelor a fost mult studiată sub aspect experimental; s-a constatat că majoritatea lichidelor respectă legea Newton (8.17) și de aceea se numesc *lichide newtoniene*. Există însă și lichide nenewtoniene (cum ar fi polimerii, anumite suspensii coloidale), care sunt studiate în cadrul *reologiei*.

La temperaturi ridicate, în apropierea temperaturii critice de tranziție lichid-gaz, adică a punctului de inflexiune de pe izotermele Van der Waals, frecarea internă din lichide este explicată din punct de vedere cinetico-molecular prin transportul de impuls de către molecule.

La temperaturi scăzute, apropiate de punctul de solidificare, impulsul unei molecule variază în acord cu vibrațiile particulelor în jurul pozițiilor lor temporare de echilibru. În acest domeniu de temperatură, coeficientul de vâscozitate al lichidelor variază după o lege exponențială de forma (dată de Arrhenius și De Guzmann):

$$\eta = A \cdot T \cdot e^{E_\eta / RT}, \qquad (11.72)$$

unde E_η este energia de activare pentru vâscozitate, iar A este un factor constant.

Valorile energiei de activare pot fi corelate cu anumite proprietăți ale lichidelor. În cazul lichidelor metalice, de exemplu, energia de activare este $E_\eta = 3RT_t$, unde R este constanta generală a gazelor, iar T_t este temperatura de topire. Pentru lichide ionice, energia de activare se estimează după relația lui Bockris: $E_\eta = 3{,}7\ RT_t$.

La lichide, vâscozitatea descreşte destul de rapid cu creşterea temperaturii, conform relației (11.72). Reamintim că, la gaze, coeficientul η creşte proporțional cu $\sqrt{T}$ (§ 8.5). Această comportare diferită se explică prin aceea că mecanismul cinetico-molecular al vâscozității este diferit la lichide față de gaze; la lichide,

curgerea vâscoasă este un fenomen activat, ce necesită o energie de activare, în timp ce la gaze se realizează prin schimb de impuls între diferite grupe de molecule.

La presiuni mari, coeficientul de vâscozitate al lichidelor creşte rapid cu presiunea, ceea ce se explică prin creşterea energiei de activare şi prin mărirea corespunzătoare a timpului de relaxare.

Fluiditatea lichidelor este mărimea fizică inversă a coeficientului de vâscozitate $\rho=1/\eta$.

Metodele de măsurare a coeficientului de vâscozitate la lichide se bazează pe două relaţii ce se pot deduce în hidrodinamica clasică: relaţia Hagen-Poiseuille şi relaţia Stokes, ale căror expresii le dăm în cele ce urmează. La curgerea unui lichid printr-un tub capilar de rază R şi lungime L, sub acţiunea unei diferenţe de presiune între capete p, debitul volumic al lichidului (V/t) depinde de coeficientul de vâscozitate după relaţia Hagen-Poiseuille:

$$\frac{V}{t}=\frac{\pi R^4 \cdot p}{8\eta L}. \qquad (11.73)$$

Conform relaţiei lui Stokes, forţa F_S care se opune deplasării unei sfere de rază r într-un mediu lichid, depinde de raza sferei, de viteza ei de deplasare şi de coeficientul de vâscozitate η:

$$F_S = 6\pi r \cdot \eta \cdot \mathrm{v}. \qquad (11.74)$$

În cazul amestecurilor de lichide, coeficientul de vâscozitate al amestecului depinde de coeficienţii de vâscozitate ai componentelor după relaţia:

$$\frac{1}{\eta}=\frac{x_1}{\eta_1}+\frac{x_2}{\eta_2}, \qquad (11.75)$$

unde x_1 şi x_2 sunt concentraţiile exprimate prin fracţiile molare, iar η_1 şi η_2 sunt coeficienţii de vâscozitate ai componentelor în stare pură.

Teoria lui Eyring (modelul celular) explică din punct de vedere cinetico-molecular fenomenele de transport în lichide prin *mecanismul de salt*. În modelul celular se presupune că moleculele vibrează în jurul poziţiilor de echilibru; aceste poziţii nu sunt fixe (ci numai fixate temporar) şi, datorită fluctuaţiilor termice, în vecinătatea moleculei pot să apară vacanţe, producându-se saltul în aceste vacanţe. Întrucât la lichide vâscozitatea este mai mică, iar difuzia este mai intensă decât la solide, aceste salturi vor fi mai frecvente în lichide.

Utilizând ipotezele de bază ale modelului celular (§ 11.6.1), să considerăm două straturi adiacente de molecule dintr-un lichid, separate prin distanţa λ_1 (aşa ca în schiţa din fig. 11.14, a). Notăm cu λ_2 şi λ_3, respectiv, distanţele dintre moleculele vecine în celelalte două direcţii (perpendiculară pe direcţia de mişcare şi paralelă cu ea). Presupunem că un strat alunecă peste celălalt sub acţiunea unei forţe (de forfecare). Conform legii lui Newton, forţa f pe suprafaţa de arie unitate, care tinde

să deplaseze un strat în raport cu stratul adiacent, este proporţională cu valoarea gradientului de viteză, în forma:

$$f = -\eta \frac{\Delta u}{\lambda_1}, \qquad (11.76)$$

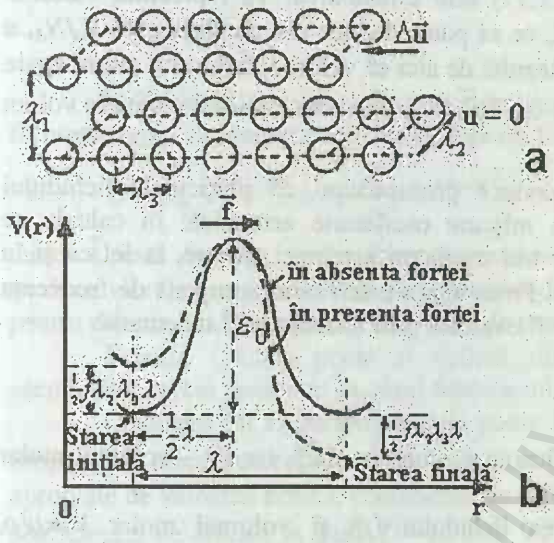


Fig. 11.14

unde Δu este diferenţa de viteză dintre cele două straturi adiacente. Mişcarea unui strat în raport cu altul implică saltul unei molecule dintr-o poziţie de echilibru în alta vecină, din interiorul aceluiaşi strat. Acest salt se poate produce numai atunci când există un gol neocupat; un astfel de gol (vacanţă) se poate forma prin împingerea înainte a celorlalte molecule din strat, ceea ce necesită cheltuirea unei energii. Trecerea moleculelor dintr-o poziţie de echilibru în poziţia vecină poate fi asimilată cu trecerea sistemului peste o barieră de potenţial.

Să reprezentăm energia potenţială de interacţiune între o particulă şi restul moleculelor din cele două straturi vecine (potenţialul de interacţiune) în funcţie de distanţă (fig.11.14, b).

Să notăm cu λ distanţa ce separă două poziţii de echilibru vecine, în absenţa forţei f, adică distanţa dintre două minime ale potenţialului de interacţiune, separate printr-o barieră de energie cu înălţimea E_0 (energia de activare la 0 K pentru o particulă). Din motive de simetrie, se consideră maximul de energie la mijlocul distanţei dintre cele două minime ale energiei potenţiale.

Forţa totală ce acţionează în direcţia curgerii se exercită pe suprafaţa de arie $\lambda_2\lambda_3$ şi este egală cu $f \cdot \lambda_2\lambda_3$. În timpul unui salt în sens direct, este necesară energia $\varepsilon_0 - (1/2)\lambda \cdot f \cdot \lambda_2\lambda_3$, iar pentru un salt în sens invers, datorită forţei de forfecare, se produce o creştere a barierei până la valoarea $\varepsilon_0 + (1/2)\lambda \cdot f \cdot \lambda_2\lambda_3$.

Calcularea statistică a funcţiei de partiţie moleculară, utilizând modelul celular şi atribuind particulelor constituente o mişcare de vibraţie cu frecvenţa ν, conduce la ecuaţia lui Eyring pentru coeficientul de vâscozitate, sub forma:

$$\eta = \frac{RT}{\gamma V_\mu} \cdot \frac{1}{\nu} \cdot e^{E_\eta / RT} = A \cdot T \cdot e^{E_\eta / RT}, \qquad (11.77)$$

E_η fiind energia de activare corespunzătoare unui mol de lichid. Semnificația fizică a celorlalte mărimi din ecuația (11.77) este următoarea: V_μ reprezintă volumul molar, γ este un factor de structură, ce se poate deduce din condiția $a^3 = \gamma \cdot V_\mu / N_A$, a fiind parametrul rețelei cristaline. Rezultă de aici că valorile factorului γ sunt egale cu 1 pentru structura cubică simplă, cu $3\sqrt{3}/4$ pentru cea cubică centrată în volum și $\sqrt{2}$ pentru o rețea c.f.c.

Frecvența medie, ν, se deduce presupunând că particulele lichidului execută în agitația lor termică o mișcare oscilatorie armonică; în calcule se asimilează aceste particule cu câte trei oscilatori armonici fiecare, la fel ca și în teoria căldurilor specifice la solide. Frecvența ν este foarte apropiată de frecvența particulelor în starea solidă și poate fi evaluată prin formula lui Lindemann:

$$\nu = 2{,}8 \times 10^{12} \sqrt{\frac{T_s}{\mu \cdot V_{\mu s}^{2/3}}},$$

unde T_s este temperatura de solidificare, μ – masa molară, iar $V_{\mu s}$ – volumul molar la temperatura T_s.

Dacă se cunosc densitatea lichidului (ρ) și volumul molar $V_\mu = \mu/\rho$, utilizând formula lui Lindemann, se obține următoarea expresie a coeficientului de vâscozitate:

$$\eta = \frac{R}{2{,}8 \times 10^{12}} \cdot \frac{\rho T}{\mu^{1/6} \cdot \rho_s^{1/3} T_s^{1/2}} \cdot e^{E_\eta / RT}, \qquad (11.78)$$

în care ρ_s este densitatea lichidului în apropierea temperaturii de solidificare.

Valorile lui η calculate prin ultima relație sunt în bună concordanță cu datele experimentale obținute în cazul lichidelor ionice și moleculare. De exemplu, în cazul iodurii de rubidiu (RbI), coeficientul de vâscozitate determinat experimental este $1{,}242 \times 10^{-2}$ Poise la temperatura T=969,2 K, în timp ce valoarea calculată este $1{,}125 \times 10^{-2}$ Poise (μ=212,37×10^{-3} kg/mol; ρ_s=2895,9 kg/m^3, T_s=290 K, E_η=21,5 kJ).

Din relația (11.78) se poate determina energia de activare E_η, toate celelalte mărimi putându-se determina experimental sau fiind cunoscute.

Difuzia în lichide se supune aceloraşi legi ca și fenomenul de difuzie în gaze. Conform legii lui Fick, fluxul de autodifuzie, adică numărul de particule care difuzează într-o anumită direcție în unitatea de timp prin suprafața de arie unitate, perpendiculară pe direcția de transport, este proporțional cu gradientul de concentrație:

$$J = -\frac{d^2N}{dSdt} = \frac{dn}{dt} = -D\frac{dn}{dz}. \qquad (11.79)$$

Variația în timp a concentrației particulelor, în cazul unui flux de difuzie unidirecțional, este dată de ecuația de difuzie (vezi relația VIII.2)

$$\frac{dn}{dt} = D \cdot \frac{d^2n}{dz^2}. \qquad (11.80)$$

În lichidele omogene din punct de vedere chimic, coeficientul de difuzie, D, crește rapid cu temperatura după o lege de forma:

$$D = D_0 \cdot e^{-E_D/RT} = b_0 \cdot \frac{\lambda^{-2}}{6\bar{\tau}} \cdot e^{-E_D/RT}, \qquad (11.81)$$

unde $\bar{\lambda}$ este distanța medie între moleculele de lichid, $\bar{\tau} = 1/\nu$ este perioada medie a vibrației moleculelor în jurul poziției de echilibru, E_D – energia de activare pentru difuzie, iar D_0 și b_0 sunt constante de proporționalitate.

Ecuația (11.81) poate fi dedusă din teoria lui Eyring într-un mod asemănător cu cel prezentat în cazul fenomenului de vâscozitate.

Creșterea lui D cu temperatura poate fi explicată prin scăderea abruptă a timpului $\bar{\tau}$ odată cu creșterea temperaturii și prin creșterea lui $\bar{\lambda}$. La temperaturi apropiate de valoarea critică, coeficienții de difuzie în lichide au valori apropiate de coeficientul de difuzie în gaze $D = (1/3)\bar{\lambda} \cdot \bar{v}$, unde $\bar{\lambda}$ este drumul liber mediu al moleculelor.

Fluxul de căldură ce apare în fenomenul de conductibilitate termică este dat, ca și la gaze, de legea Fourier:

$$J_Q = \frac{\delta^2 Q}{dt \cdot dS} = -\kappa \cdot \frac{dT}{dx} \text{ sau } \overrightarrow{J_Q} = -\kappa \cdot gradT, \qquad (11.82)$$

cu semnificația fizică a mărimilor cunoscută de la studiul fenomenelor de transport în gaze (§ 8.3). Coeficientul de conductibilitate termică, κ, este o constantă de material și depinde în cazul lichidelor de temperatură (crește cu T).

Conductivitatea termică a lichidelor variază în limite foarte largi, fiind în general mult mai mare decât la gaze; de exemplu, apa are coeficientul de conductivitate termică κ=0,6 J/(m·s·K) iar la gaze κ este cuprins între 0,014 și 0,14 J/(m·s·K). La solide, dăm ca exemplu un izolator termic – asbestul, cu o valoare κ=0,11 J/(m·s·K) și un bun conductor termic – grafitul, având conductivitatea termică κ=118,8 J/(m·s·K).

Fenomenul de transport al sarcinilor electrice prin lichide conductoare, deși înrudit cu celelalte fenomene de transport prezentate aici, se tratează în lucrări de electricitate și de chimie fizică.

11.6. Cristale lichide (Starea mezomorfă)

Starea mezomorfă, sau de cristal lichid, reprezintă starea substanței ce posedă simultan proprietățile unui solid cristalin (de exemplu anizotropia spațială a proprietăților fizice) și cele ale unui lichid (fluiditate, coalescența picăturilor prin contact etc.).

Cristalele lichide au fost observate pentru prima oară de F. Reinitzer, botanist austriac, în 1888, apoi de fizicianul german O. Lehmann (1904) și au primit denumirea de *stare mezomorfă* sau *mezofază* (Friedel).

Starea mezomorfă poate fi atinsă pentru unele materiale prin încălzire, iar pentru altele prin dizolvare într-un solvent cu molecule polare. În funcție de modul de obținere, cristalele lichide pot fi *termotrope* sau *liotrope*.

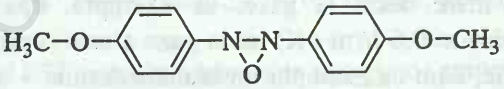
În substanțele termotrope, starea mezomorfă poate exista între două temperaturi T_1 și T_3, denumite, respectiv, punct de topire și punct de limpezire. La încălzirea substanței solide termotrope, aceasta devine cristal lichid la temperatura T_1 și apoi trece în starea de lichid izotrop, la o temperatură $T_2 > T_1$.

Domeniul de existență al cristalelor lichide liotrope este limitat de două concentrații C_1 și C_2, parametrul ce controlează proprietățile acestor substanțe fiind concentrația substanței dizolvate. Ca exemplu de substanțe liotrope amintim: săpunurile în apă, unii polimeri în solvenți organici.

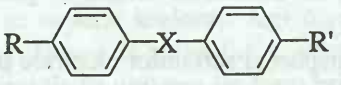
11.6.1. Cristale lichide termotrope

Substanțele termotrope au multe aplicații tehnologice, mai ales în dispozitive optoelectronice, și din acest motiv ne vom referi pe scurt, în cele ce urmează, la proprietățile cristalelor lichide termotrope.

Moleculele cristalelor lichide termotrope au o formă foarte alungită (în formă de fus) și posedă un dipol electric permanent, situat fie în lungul axei longitudinale de simetrie, așa ca în fig. 11.15 (a), fie perpendicular pe ea (fig.11.15, b). Ca exemplu de astfel de substanță, să ne referim la p-azoxianisol, a cărui formulă chimică este



sau, schematic,



În moleculele compușilor organici de acest tip, două molecule de benzen sunt legate între ele printr-o moleculă rigidă (X), iar la cele două capete se află terminații flexibile (R și R').

Cristalele lichide se deosebesc prin proprietăţile lor atât de cristalele solide, cât şi de lichidul izotrop corespunzător. Dacă se încălzeşte un cristal solid de p-azoxianisol, la temperatura de 118,27 °C, acesta se transformă într-un lichid tulbure, uşor şi mobil, care reprezintă faza de cristal lichid. Reprezentăm în fig. 11.15 (a) presiunea de vapori a acestei substanţe, în funcţie de temperatură

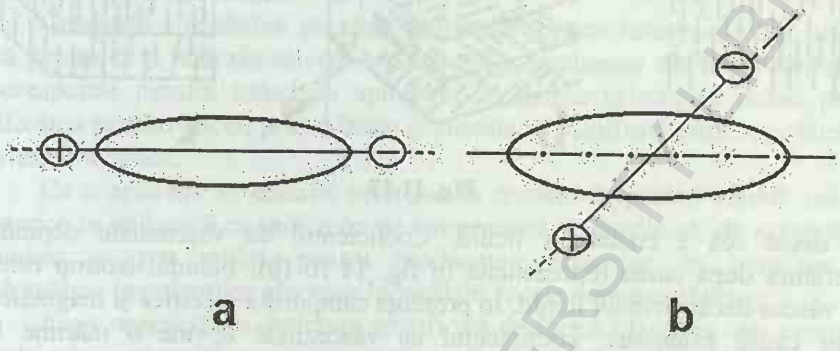


Fig. 11.15

(diagrama de echilibru fazic). Dacă cristalul lichid se încălzeşte în continuare până la 135,85 °C, se produce brusc limpezirea lui şi transformarea într-un lichid limpede, izotrop. Atât temperatura de topire a cristalelor solide, cât şi temperatura de limpezire a mezofazei cresc cu presiunea.

Tranziţiile de fază din faza de cristal solid în cea de cristal lichid şi apoi în lichid izotrop, odată cu creşterea temperaturii, sunt însoţite de o variaţie

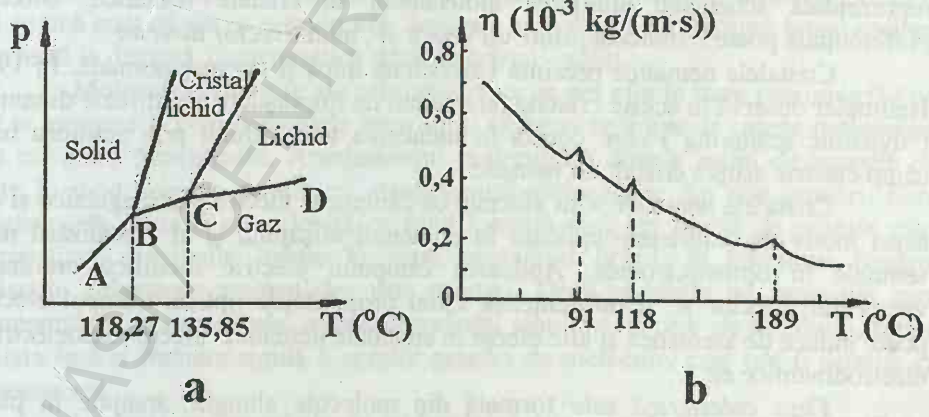


Fig. 11.16

discontinuă a celorlalte proprietăţi fizice: densitate, coeficient de vâscozitate, căldură specifică, indice de refracţie etc. Densitatea lichidului izotrop este mai

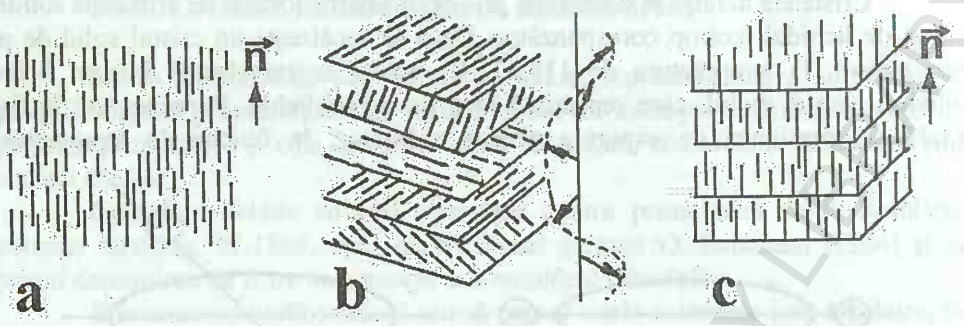


Fig. 11.17

mare decât cea a cristalului lichid. Coeficientul de vâscozitate depinde de temperatură după curba reprezentată în fig. 11.16 (b); lichidul izotrop este mai puțin vâscos decât cristalul lichid. În prezența câmpurilor electrice și magnetice sau a altor cauze exterioare, coeficientul de vâscozitate devine o mărime fizică anizotropă, având valori diferite pe diferite direcții.

În starea mezomorfă se observă fenomenul de birefringență, iar în lumină polarizată convergentă se pot obține figuri de interferență, cristalul lichid comportându-se ca un cristal uniax.

În funcție de aranjarea moleculelor, se disting trei tipuri principale de cristale termotrope: nematice, colesterice și smectice.

Faza nematică este compusă din molecule alungite, orientate paralel cu o direcție oarecare preferențială, dar cu centrele de greutate distribuite la întâmplare (cu structura nestratificată și așezare moleculară paralelă). În figura 11.17 (a) este reprezentată schematic aranjarea moleculelor în cristale nematice. Direcția preferențială poate fi indicată printr-un vector $\vec{n}$, numit *vector director*.

Cristalele nematice prezintă vâscozitate mică și curgere normală. În 1968 Heilmeier observă în aceste cristale fenomenul de împrăștiere sau difuzie dinamică ("dynamic scattering") care constă în inducerea unei difuzii prin acțiunea unui câmp electric asupra cristalului nematic.

Cristalele nematice sunt afectate de câmpurile electrice și magnetice și din acest motiv au numeroase aplicații în domeniul afișajului și al vizualizării unor semnale în optoelectronică. Aplicarea câmpului electric modifică ordonarea vectorului director $\vec{n}$ și influențează astfel proprietățile optice. Câmpul electric poate induce de asemenea și alte efecte în cristalele nematice: efecte piezoelectrice, electrodinamice etc.

Faza colesterică este formată din molecule alungite aranjate în plane paralele și echidistante (fig.11.17, b). În fiecare plan, moleculele se aliniază paralel cu o anumită direcție preferențială și aceasta se rotește cu un unghi constant de la un plan la următorul, obținându-se astfel o configurație în formă de spirală, atunci

când ne deplasăm pe un plan perpendicular la planele conținând moleculele. Pasul structurii spiralate, sau pasul colestericului (distanța ce corespunde rotirii vectorului $\vec{n}$ cu unghiul 2π) este de ordinul miilor de Å, comparabil cu lungimea de undă a luminii; prin microscopie optică se poate deci observa aranjarea moleculelor în cristale lichide.

Cristalele colesterice prezintă proprietăți optice interesante: au activitate optică puternică și reflexie selectivă a radiațiilor luminoase din domeniul spectral ce corespunde pasului structurii spiralate. Încălzirea cristalului lichid produce modificarea pasului elicei, prin dilatare și aceasta se manifestă printr-o schimbare a proprietăților optice.

Ca o aplicație a reflexiei selective în domeniul spectral vizibil, cristalele colesterice se utilizează ca indicatori de temperatură (în medicină, de exemplu). De asemenea, se pot utiliza pentru producerea ecranelor de televizor, prin transformarea impulsurilor electrice în încălziri locale corespunzătoare.

Faza smectică are structura stratificată de formă plană, în care centrele de greutate ale moleculelor sunt repartizate la întâmplare în plane paralele și echidistante, reprezentată schematic în fig. 11.17, c.

Axa principală a moleculelor poate fi perpendiculară sau înclinată în raport cu planele conținând centrele de greutate ale moleculelor. Structura cristalelor smectice este deci formată dintr-o serie de plane suprapuse, distanța dintre acestea fiind ceva mai mare decât lungimea moleculei. Există opt tipuri de faze smectice.

În lumină polarizată, substanțele smectice se comportă ca niște cristale uniaxe, ale căror însușiri nu sunt afectate de câmpurile magnetice.

Din punct de vedere cinetico-molecular, proprietățile substanțelor în starea mezomorfă sunt explicate în teoria lui Bose (teoria grupărilor – swarms). Trebuie să se țină cont că starea mezomorfă, deși este anizotropă, nu prezintă totuși ordinea perfectă la distanță, caracteristică stării de cristal – solid.

Moleculele alungite ale substanțelor ce se pot afla în stare mezomorfă tind să se aranjeze în poziții paralele între ele și să formeze grupe de catene moleculare cu orientare determinată. Aranjamentul moleculelor dintr-o astfel de grupare nu este în mod necesar paralel cu aranjamentul moleculelor din alte grupări. Faza mezomorfă poate fi considerată ca fiind formată dintr-un număr de cristale mici (cristalite), distribuite haotic în masa cristalului lichid; în interiorul fiecărui cristalit, orientarea moleculelor este aceeași. Deci grupările de molecule sunt comparabile cu cristalitele, având proprietăți similare cu cele ale solidului, fără a exista însă o aranjare rigidă a acestor grupări de molecule, care pot fi diferite ca dimensiuni.

La încălzire, grupările de molecule se micșorează din cauza intensificării agitației termice, iar la temperatura de limpezire grupările devin prea mici pentru a mai difuza lumina și proprietățile se apropie de cele ale gazului (dispare fenomenul

de birefringență). Turbiditatea cristalelor lichide este în general atribuită difuzării luminii de către grupările de molecule.

11.7. Soluții lichide

Soluțiile sunt sisteme fizice omogene, monofazice, formate din două sau mai multe substanțe componente (sistem policomponent), între care se face amestecarea la scară moleculară.

Componentul a cărui cantitate predomină în soluție se numește de obicei *solvent* (dizolvant), iar celelalte componente sunt solvite (dizolvate).

Cu toate că soluțiile reprezintă un amestec omogen, în general ele nu sunt un simplu amestec mecanic, asemănător amestecului de gaze inerte, care nu interacționează între ele. Procesul de dizolvare poate fi însoțit de o degajare sau de absorbție de căldură. Între moleculele solventului și cele ale solvitului se exercită interacțiuni, care le apropie într-o anumită măsură de compușii chimici.

11.7.1. Clasificarea soluțiilor

Clasificarea soluțiilor se poate face după mai multe criterii: (a) după starea de agregare a componentelor înainte de amestecare, (b) după natura componentelor, (c) după tipul interacțiunilor ce au loc între particulele componente ale soluției și (d) după criterii termodinamice.

Utilizând primul criteriu de clasificare, avem: soluții gaz în gaz, gaz în lichid, lichid în lichid, solid în lichid, gaz în solid, solid în solid. Soluțiile de tipul solid-solid sau soluțiile solide se obțin prin amestecarea substanțelor respective aduse prin topire în stare de lichid, urmată de solidificarea amestecului; aliajele metalice sunt cel mai cunoscut exemplu de soluții solide.

În funcție de natura componentelor, există: soluții de neelectroliți (sau soluții moleculare), soluții de electroliți, soluții de polimeri, soluții metalice.

Plecând de la cel de al treilea criteriu de clasificare, există: soluții omodinamice (în care interacțiunile moleculare între componente sunt de același tip) și soluții eterodinamice (în care există deosebiri structurale mari între componente și ca urmare și interacțiunile între particule sunt de tipuri diferite). Dăm ca exemplu de soluții omodinamice soluțiile apă-alcool, acetonă-benzen, amestecuri de metale topite și ca exemplu de soluții eterodinamice, soluțiile apă-electroliți, în care sunt prezente atât interacțiuni dipol-dipol, cât și forțe electrostatice între ioni.

Din punct de vedere termodinamic, există: soluții ideale și soluții reale (neideale).

Soluțiile ideale sunt considerate ca un caz limită, pentru care sunt valabile relațiile termodinamice simple.

11.7.2. Soluții ideale

Pentru simplificarea tratării termodinamice a soluțiilor, se utilizează modelul de *soluție ideală* ca un caz limită al soluțiilor reale (așa după cum s-au introdus și alte modele limită – cel al gazului ideal, cel al solidului ideal etc.).

Există două tipuri de soluții care au proprietăți apropiate de cele ale unei soluții ideale și anume:

a) soluțiile perfecte – la care legile termodinamice aplicate în cazul soluțiilor ideale sunt valabile pe întreg domeniul de concentrații și

b) soluțiile foarte diluate, în cazul cărora legile se aplică numai la concentrații mici.

Soluțiile perfecte posedă componente cu o structură chimică foarte apropiată, ale căror molecule au aproximativ aceleași dimensiuni (de exemplu soluțiile de brombenzen și clorbenzen). Formarea soluției are loc în acest caz fără modificări ale energiilor de interacțiune dintre molecule, iar funcțiile termodinamice în soluțiile perfecte nu sunt afectate de termeni de corecție ce s-ar datora interacțiunilor moleculare. Căldura de amestecare și entalpia de amestecare sunt nule $(Q)_{T,p}=(\Delta H)_{T,p}=0$, la fel și variația de volum la amestecare este zero: $(\Delta V)_{T,p}=0$.

Să urmărim în continuare câteva aspecte legate de echilibrul soluție-solvent în soluții.

În cazul soluțiilor perfecte se aplică o ecuație empirică simplă (*legea Raoult)*:

$$\frac{p_i}{p_i'} = x_i, \qquad (11.83)$$

unde p_i este presiunea de vapori a componentei i deasupra soluției, p_i'–presiunea de vapori a componentei i în stare pură, iar x_i este fracția molară a componentei i (adică prin raportul $x_i=n_i/n$ între numărul de moli n_i ai componentei i, i=1, ... f, f fiind numărul de substanțe componente, și numărul total de moli din soluție, n).

În stare de echilibru termodinamic, potențialul chimic al componentei i în faza lichidă (în soluție) și în faza de vapori trebuie să fie același $\mu_i(\text{sol})=\mu_i(\text{v})$. Dacă considerăm vaporii ca un amestec de gaze ideale cu presiunile parțiale p_i, atunci potențialul chimic al componentei i în faza de vapori va avea expresia:

$$\mu_i(\text{v}) = \mu_i^0 + RT \ln p_i = \mu_i(sol), \qquad (11.84)$$

unde μ_i^0 este *potențialul chimic standard* al aceluiași component în stare pură, la presiunea parțială, p_i=1 atm. La o altă presiune a componentei pure (p_i'), potențialul său chimic va fi:

$$\mu_i'(T, p_i') = \mu_i^0 + RT \ln p_i'. \qquad (11.85)$$

Când introducem în soluție un mol de component pur, potențialul său chimic variază cu

$$\mu_i(sol) - \mu_i' = RT \ln(p_i / p_i') \qquad (11.86)$$

şi ținând cont de (11.83), potențialul chimic al componentei *i* în soluție trebuie să depindă de concentrația, x_i:

$$\mu_i(sol) = \mu_i' + RT \ln x_i \qquad (11.87)$$

şi de potențialul chimic al componentei pure la presiunea respectivă. Soluțiile care satisfac condiția (11.87) se numesc *soluții ideale*. Să reprezentăm grafic potențialul chimic al unei componente în funcție de concentrația x_i exprimată în fracții molare ($0<x_i<1$). Pentru soluții perfecte dependența este liniară, cu panta $tg\varphi=RT$ (fig. 11.18).

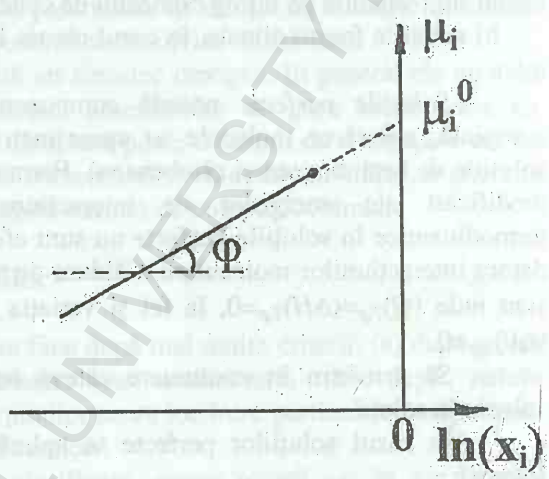


Fig. 11.18

Principalele funcții termodinamice exprimate pentru un component al soluției se calculează în raport cu potențialul său chimic, urmând modul de calcul indicat în termodinamica gazelor. Pentru întreaga soluție funcțiile termodinamice se obțin prin însumarea funcțiilor respective corespunzătoare tuturor componentelor din sistem. Astfel, volumul *V* al soluției se compune din toate volumele componentelor soluției; la fel, pentru entalpia *H* se respectă aceeaşi condiție de aditivitate a valorilor corespunzătoare componentelor:

$$V = \sum_i x_i \cdot V_i$$

$$H = \sum_i x_i \cdot H_i .$$

Ținând cont că potențialul chimic se definește prin entalpia liberă pentru 1 mol din componentul respectiv ($\mu_i=g_i$), potențialul Gibbs al soluției se poate scrie ca:

$$G = \sum_i x_i g_i + RT \sum_i x_i \cdot \ln x_i . \qquad (11.88)$$

În cazul *soluțiilor ideale diluate* (deci în care solventul are fracția molară $x_1 \to 1$ şi celelalte substanțe componente au fracții molare $x_i \to 0$), se aplică o lege empirică dată de Henry:

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$p_i = K_{Hi} \cdot x_i , \qquad (11.89)$$

conform căreia presiunea de vapori deasupra soluției depinde liniar de concentrația x_i a componentei i în soluție (K_{Hi} este constanta empirică Henry).

Dacă scriem condiția de echilibru a fazelor soluție-vapori, $\mu_i(\text{sol})=\mu_i(\text{v})$, și utilizăm expresiile (11.87) și (11.84) pentru potențialele chimice ale celor două faze, în ipoteza că vaporii se comportă ca un amestec de gaze perfecte, rezultă:

$$\mu_i^0(T,p) + RT \ln x_i = \mu_i^*(T) + RT \ln p_i' , \qquad (11.90)$$

unde x_i este fracția molară a componentei i în soluție, iar p_i' este presiunea parțială a vaporilor săi. Mărimile $\mu_i^0(T,p)$ și $\mu^*(T)$ se referă, respectiv, la lichidul pur și la gazul pur, la presiunea egală cu o unitate. Relația (11.90) poate fi scrisă sub forma:

$$\frac{x_i}{p_i'} = \exp\left[\frac{\mu_i^*(T) - \mu_i^0(T,p)}{RT}\right] = \frac{1}{K_{Hi}} . \qquad (11.91)$$

S-a obținut astfel expresia (11.97) a legii lui Henry.

Constanta K_{Hi} este funcție de temperatură și de presiune, dar se poate arăta că, la presiuni obișnuite, ea este practic independentă de presiune ($dK_i/K_i \approx 10^{-3}$).

11.7.3. Soluții reale

Soluțiile neideale (reale) pot fi considerate, la limită, fie soluții perfecte, care respectă legea Raoul, fie soluții diluate, când este valabilă o dependență $p_i=f(x_i)$ ce respectă legea lui Henry (domeniile de valabilitate ale acestor legi se numesc, respectiv, domeniul ideal Raoult și domeniul ideal Henry). Din figura 11.19 se poate vedea că în regiunea concentrațiilor medii, dependența $p_i(x_i)$ nu mai este liniară; o astfel de comportare o au de exemplu soluțiile apă-alcool.

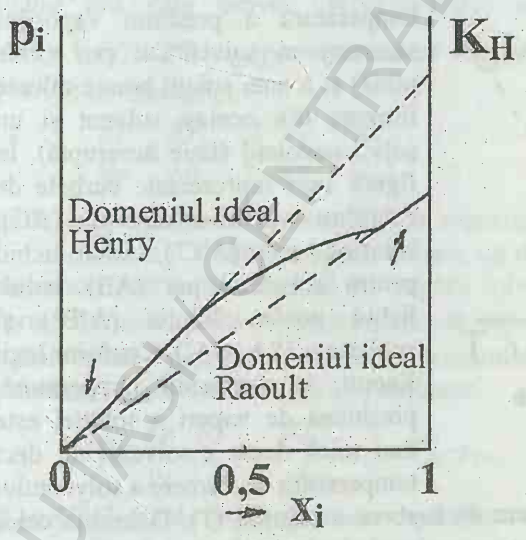


Fig. 11.19

Există și soluții reale, pentru care abaterea de la legile soluțiilor ideale este negativă.

Tratarea termodinamică a soluțiilor reale se poate face prin introducerea unor funcții termodinamice specifice. De exemplu, concentrațiile x_i pot fi înlocuite cu o funcție a_i (T, p, x_i), numită *activitate termodinamică*

(definită de Lewis), funcție de temperatură, de presiune și de fracția molară a componentei *i* din soluție. Ecuația (11.87) se înlocuiește cu:

$$\mu_i(T,p,x_i) = \mu_i^0(T,p) + RT\ln a_i(T,p,x_i), \qquad (11.92)$$

unde $\mu_i^0(T,p)$ este potențialul chimic standard (egal cu entalpia liberă molară a componentei *i* în condiții normale de temperatură și presiune), iar mărimea

$$a_i(T,p,x_i) = \gamma_i(T,p)\cdot x_i$$

este activitatea termodinamică. Raportul $\gamma_i = a_i/x_i$ caracterizează abaterea soluției reale de la comportarea ideală. Cu aceasta, ecuația (11.92) devine:

$$\mu_i(T,p,x_i) = \mu_i^0(T,p) + RT\ln x_i + RT\ln\gamma_i. \qquad (11.93)$$

Dacă sunt îndeplinite condițiile $\gamma_i>1$, $a_i>x_i$, atunci soluția are abateri pozitive față de comportarea ideală, iar în cazul $\gamma_i<1$ și $a_i<x_i$, abaterile de la idealitate sunt negative.

Comparând ecuațiile (11.92) și (11.86), rezultă $p_i/p_i' = a_i$, relație ce permite evaluarea activității termodinamice din valorile experimentale ale presiunii de vapori.

11.7.4. Ebulioscopie. Crioscopie

Un lichid pur se transformă în vapori la o temperatură determinată: dacă se dizolvă în acest lichid o substanță nevolatilă, temperatura de fierbere a soluției (T_f) va crește în raport cu temperatura de fierbere a solventului pur (T_{0f}). Reprezentăm în fig. 11.20 dependența de temperatură a presiunii vaporilor saturanți ai solventului pur (linie plină) și a unei soluții binare diluate formate din același solvent și un solvit nevolatil (linie întreruptă). În figură sunt reprezentate curbele de echilibru: vapori-solvent pur (AC), soluție-apori (A'C'), solid-lichid pentru solventul pur (AB), solid-lichid pentru soluție (A'B') și sublimare (SA, SA'). Conform legii Raoult, la o anumită temperatură, presiunea de vapori a soluției este mai mică decât a solventului, deci temperatura de fierbere a solventului (T_{0f}) va fi mai mică decât temperatura de fierbere a soluției (T). Diferența celor două temperaturi, $T_{eb}=T-T_{0f}$, se numește *creștere ebulioscopică.*

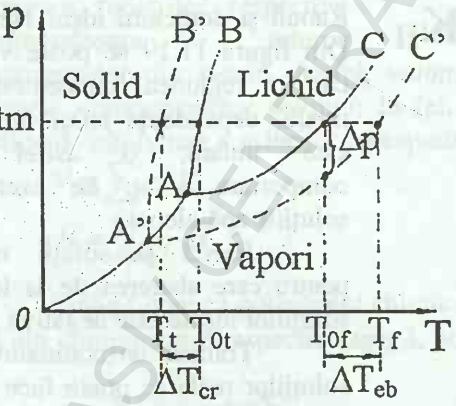


Fig. 11.20

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Din curbele de topire pentru solvent şi pentru soluţie se vede că temperaturile de topire-solidificare se vor găsi la intersecţia unei izobare (de exemplu cea de 1 atm.) cu cele două curbe de topire. Diferenţa $T_{cr}=T_{0t}-T_t$ se numeşte *scăderea crioscopică*, unde T_{0t} este temperatura de topire a solventului pur, iar T_t – temperatura de topire a amestecului binar.

Să considerăm o soluţie binară oarecare. Pentru coexistenţa fazelor pe o curbă de echilibru bifazic (de exemplu, în cazul echilibrului soluţie lichidă-vapori, curba A'C'), este necesar ca potenţialul chimic să satisfacă condiţiile de echilibru termodinamic:

$$\mu_i(l)=\mu_i(v) \text{ şi } d\mu_i(l)=d\mu_i(v), \text{ cu i=1, 2.} \qquad (11.94)$$

Ţinând cont de expresia cunoscută a potenţialului chimic ($d\mu=-\tilde{S}dT+\tilde{V}dp$) şi aplicând condiţiile (11.94) pentru componenta 1 a soluţiei (solvent), obţinem:

$$\left[\tilde{S}_1(v)-\tilde{S}_1(l)\right]dT=\left[\tilde{V}_1(v)-\tilde{V}_1(l)\right]dp, \qquad (11.95)$$

sau

$$\Delta\tilde{S}_1\cdot dT=\Delta\tilde{V}_1\cdot dp,$$

unde $\Delta\tilde{S}_1=\tilde{S}_1(v)-\tilde{S}_1(l)$ reprezintă diferenţa între entropiile molare corespunzătoare fazei de vapori şi celei lichide, iar $\Delta\tilde{V}_1=\tilde{V}_1(v)-\tilde{V}_1(l)$ – diferenţa între volumele molare ale celor două faze, considerate pentru solventul pur (i=1).

În general, volumul vaporilor este cu mult mai mare decât volumul de lichid din care provin, $\tilde{V}_1(v)>>\tilde{V}_1(l)$, aşa încât putem face aproximaţia $\Delta\tilde{V}_1\approx\tilde{V}_1(v)=RT/p_0$, presupunând că vaporii se comportă ca un gaz ideal. Relaţia (11.95) devine astfel:

$$\frac{dT}{dp}=\frac{\Delta\tilde{V}_1}{\Delta\tilde{S}_1}=\frac{T\cdot\tilde{V}_1}{T\cdot\Delta\tilde{S}_1}=\frac{RT^2}{p_0\lambda_1}, \qquad (11.96)$$

unde λ_1 este căldura latentă molară de vaporizare a solventului.

În cazul soluţiilor binare diluate, cu dizolvantul nevolatil, caz în care faza de vapori este formată numai din vaporii solventului, legea lui Raoult se scrie sub forma $\Delta p/p_0=x_2$, unde p este presiunea de vapori a soluţiei, p_0 – presiunea de vapori a solventului pur, Δp – diferenţă presiunilor (p_0-p), iar x_2 – fracţia molară a substanţei dizolvate. Din (11.96) obţinem:

$$T=\frac{\Delta p}{p_0}\cdot\frac{RT^2}{\lambda_1}=\frac{RT^2}{\lambda_1}\cdot x_2=K_{eb}\cdot x_2, \qquad (11.97)$$

$K_{eb}=RT^2/\lambda_1$ fiind *constanta ebulioscopică* ce caracterizează solventul.

După cum reiese din această ecuaţie, creşterea temperaturii de fierbere a soluţiei într-un solvent dat depinde numai de fracţia molară a substanţei dizolvate

(adică de numărul de moli de substanță dizolvată raportat la numărul total de moli ai soluției) și nu depinde de natura substanței dizolvate. Relația se aplică numai pentru dizolvarea moleculară; dacă substanța dizolvată disociază, atunci trebuie să se țină cont de numărul total de particule existente în soluție (disociate și nedisociate).

Un fenomen similar celui ebulioscopic este fenomenul de crioscopie, care constă în scăderea temperaturii de solidificare a soluțiilor în comparație cu solventul pur. În cazul dizolvării moleculare a substanțelor, aplicând ecuațiile de echilibru termodinamic (11.94) pentru curbele AB și A'B' (fig. 11.20), obținem relația:

$$T_{cr} = \frac{RT^2}{\lambda_s} \cdot x_2 = K_{cr} \cdot x_2 , \qquad (11.98)$$

care arată cu cât coboară punctul de înghețare al soluției față de solventul pur. Mărimea $K_{cr}=RT^2/\lambda_s$ este *constanta crioscopică* a solventului, iar λ_s – căldura latentă molară de solidificare.

Creșterea ebulioscopică a temperaturii de fierbere și scăderea crioscopică a temperaturii de înghețare au numeroase aplicații: determinarea maselor molare ale substanțelor prin aplicarea relațiilor (11.97) și (11.98), scăderea temperaturii de înghețare a apei, iarna, prin utilizarea amestecului de apă și sare, obținerea mai economică a fontei și a altor aliaje prin scăderea temperaturii de topire a Fe în prezența C sau a altor elemente de aliere etc.

11.7.5. Osmoza. Presiunea osmotică

Dacă într-un vas ce este separat în două compartimente printr-un perete poros se pun două soluții ale aceluiași solvent, având concentrații diferite, se constată că atât moleculele solventului, cât și cele ale solvitului trec prin peretele poros, numit membrană sau *perete permeabil*, până când se ajunge la o stare de echilibru termodinamic a sistemului celor două soluții.

Există însă *membrane semipermeabile* care permit trecerea numai a moleculelor mici ale uneia dintre substanțe, dar nu și trecerea moleculelor mai mari ale altor substanțe. De exemplu, dacă în tubul în formă de U din fig. 11.21 există un perete semipermeabil AB, punând inițial apă în ramura 1 și o soluție de apă cu zahăr sau zaharoză în ramura 2 (până la nivelul OO'), după câteva ore se constată că nivelul lichidului în ramura 2 crește, iar în ramura 1 scade.

Fenomenul de trecere spontană a moleculelor solventului în soluție prin membranele semipermeabile se numește *osmoză*. Membranele semipermeabile sunt în general de natură organică – membrane din intestine sau vezică animală (permeabile pentru apă); celofanul este o foarte bună membrană semipermeabilă ce poate fi utilizată pentru realizarea experimentului din fig. 11.21. Prin membranele

semipermeabile trec în general moleculele ale căror dimensiuni sunt mai mici decât porii membranei şi sunt oprite celelalte molecule.

Osmoza se produce întotdeauna dinspre soluția mai diluată (sau dinspre solventul pur) înspre soluția mai concentrată. Dacă aplicăm formula (11.87) pentru calcularea potențialului chimic al soluției, ținând cont că avem $x_2<1$, rezultă μ(soluție) < μ(solvent) şi pentru realizarea echilibrului termodinamic moleculele trec de la potențialul chimic mai mare spre regiunea cu potențial chimic mai mic. Deci ori de câte ori există o diferență de potențial chimic între două regiuni ale unei soluții separate printr-o membrană semipermeabilă, va apărea un flux de difuzie unidirecțional prin membrană.

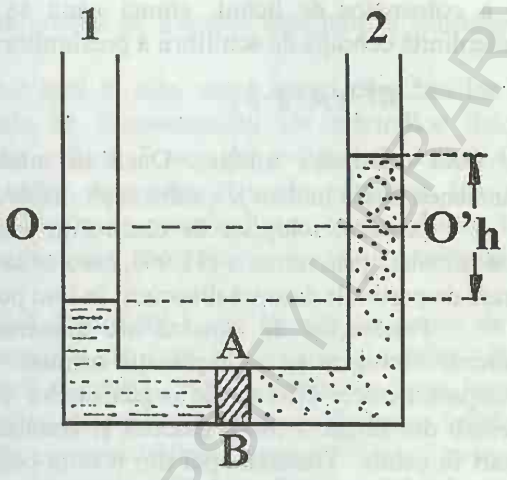


Fig. 11.21

Să considerăm că osmoza are loc în soluții diluate, în care moleculele solvite sunt depărtate unele de altele şi interacționează slab, ansamblul lor putând fi asimilat cu un gaz ideal. Energia cinetică medie de agitație termică la o temperatură dată, T, este aceeaşi pentru moleculele solventului şi ale substanței dizolvate; conform formulei fundamentale a teoriei cinetico-moleculare a gazelor ideale, presiunea osmotică este

$$p_0 = \frac{2}{3} n \cdot \frac{m\overline{v^2}}{2} = n \cdot kT ,$$

unde $n=N/V'$ este numărul de molecule solvite în unitatea de volum a soluției (V'-volumul soluției).

Dacă exprimăm concentrația soluției sub forma $c=M/V'$ (kg/m^3), M fiind masa substanței dizolvate, iar V' volumul soluției, şi aplicăm "gazului" de particule solvite ecuația de stare a gazelor ideale, ($p_0 \cdot V' = (M/\mu) \cdot RT$), rezultă că presiunea osmotică are expresia:

$$p_0 = \frac{c}{\mu} RT , \qquad (11.99)$$

dată de Van't Hoff.

Presiunea osmotică poate fi determinată experimental cu un dispozitiv asemănător celui prezentat în fig. 11.21 (numit *osmometru*), măsurând denivelarea

h a coloanelor de lichid, atunci când se realizează echilibrul termic şi este îndeplinită condiţia de echilibru a presiunilor:

$$\frac{c}{\mu}RT = \rho_l \cdot g \cdot h, \qquad (11.100)$$

ρ_l fiind densitatea soluţiei. Dacă se măsoară h, atunci se poate calcula, de asemenea, masa molară μ a substanţei dizolvate.

În cazul soluţiilor de electroliţi, presiunea osmotică este mai mare decât cea calculată prin formula (11.99), ceea ce se explică prin existenţa unui număr mai mare de particule datorită disocierii în ioni pozitivi şi negativi.

Fenomenul de osmoză are numeroase aplicaţii în natură. Foarte multe procese biologice au ca explicaţie osmoza. Concentraţiile diferitelor substanţe în compartimentele diferite ale organismelor vii sunt diferite. De exemplu, celulele absorb din sânge şi limfă glucoză şi aminoacizi, concentraţiile acestora fiind mai mari în celule. Trecerea apei din ţesutul conjunctiv în sânge şi invers, eliminarea surplusului de apă sau de săruri prin rinichi implică mecanisme de osmoreglare.

În studierea soluţiilor ideale ne-am bazat pe o serie de legi limită: legea Raoult, legea ebulioscopică, legea crioscopică, legea Van't Hoff, ce se referă, respectiv, la scăderea relativă a presiunii de vapori în soluţii, creşterea ebulioscopică, scăderea crioscopică a temperaturii de îngheţare, presiunea osmotică. Toate aceste proprietăţi nu depind de natura substanţei dizolvate, ci numai de concentraţia ei şi se numesc *proprietăţi coligative*. Constantele respective (K_{eb}, K_{cr}, etc) depind de proprietăţile solventului. Toate soluţiile diluate ale aceluiaşi solvent cu diferite substanţe dizolvate (cu aceeaşi concentraţie) vor avea aceeaşi presiune de vapori, aceeaşi temperatură de fierbere, aceeaşi temperatură de solidificare şi aceeaşi presiune osmotică.

11.8. Transformări de fază

Ne-am ocupat până acum, în principal, de studiul cinetico-molecular al unor sisteme omogene aflate în stare lichidă, solidă, de gaz sau de cristal lichid, arătând sumar şi modul în care se poate realiza trecerea de la o stare de agregare la alta, sau de la o fază la alta.

O parte omogenă a unui sistem termodinamic, caracterizată prin proprietăţi termodinamice identice (sau care se modifică în mod continuu de la punct la punct) şi care este separată de alte părţi ale sistemului prin suprafeţe bine definite, poartă denumirea de *fază*. Un sistem format dintr-o singură fază este omogen, iar unul compus din mai multe faze este eterogen (de exemplu, zăpada la 0 °C conţine două faze – solidă şi lichidă). Într-un sistem eterogen ale cărui faze sunt în echilibru termodinamic, o mică variaţie a condiţiilor exterioare (de exemplu absorbţia sau

cedarea unei cantități de căldură) este urmată de trecerea unei părți a substanței dintr-o fază în alta.

La trecerea unui sistem dintr-o fază în alta, adică atunci când are loc o *tranziție de fază*, se observă o serie de discontinuități ale mărimilor fizice exprimate prin derivatele parțiale de ordinul I sau de ordinul al doilea ale potențialelor termodinamice. Apar astfel discontinuități ale entropiei (ce se manifestă prin existența unei călduri latente de tranziție), sau discontinuități de volum, de polarizare electrică, de magnetizare a mediului, în cazul substanțelor dielectrice, respectiv magnetice.

Am văzut că o tranziție de fază de ordinul I este însoțită totdeauna de o căldură latentă de transformare. Tranzițiile de fază de ordinul al doilea (fără căldură latentă de transformare) prezintă discontinuități ale mărimilor fizice legate de derivatele parțiale de ordinul al doilea ale potențialelor termodinamice (călduri specifice, coeficienți de dilatare și de compresibilitate, susceptibilitate electrică, magnetică etc.). De exemplu, trecerea substanțelor din stare feromagnetică în stare paramagnetică, prin încălzire deasupra unei temperaturi critice, numite temperatură Curie, este o tranziție de fază de ordinul al doilea; de asemenea, trecerea unor substanțe din stare normală în stare supraconductoare (la temperaturi scăzute, în absența câmpului magnetic).

Studierea unor astfel de transformări de fază, ca și analizarea în detaliu a transformărilor de stare de agregare, constituie însă un capitol de sine stătător al fizicii, care trebuie tratat într-o lucrare distinctă.

Supliment XI

(a) Variația coeficienților a și b cu temperatura

La lichide trebuie să se țină seama și de variația mărimilor a și b cu temperatura. Din ecuația (11.2) scrisă pentru 1 mol de lichid,

$$p=\frac{RT}{V-b}-\frac{a}{V^2}, \qquad \text{(XI.1)}$$

se obține relația:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)=\frac{R}{V-b},$$

din care rezultă:

$$b=V-\frac{R}{(\partial p/\partial T)_V} \quad \text{și} \quad \frac{db}{dT}=V-\frac{R(\partial^2 p/\partial T^2)_V}{\left((\partial p/\partial T)_V\right)^2}. \qquad \text{(XI.2)}$$

Pentru corecția a, din (XI.1) și (XI.2) obținem:

$$a=\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right]V^2 \text{ şi } \frac{da}{dT}=T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V \cdot V^2 . \qquad \text{(XI.3)}$$

Determinările experimentale arată că dependența lui b de temperatură este cu mult mai mică decât cea a corecției a, în conformitate cu formulele (XI.2) şi (XI.3).

De exemplu, studiind transformarea izocoră a izopentanului la presiuni mari (≈23000-27000 torr), Reinganum şi Young obțin următoarele valori pentru intervalul de temperatură 150-220 ^{0}C: V_μ=0,72 m^3/kmol, $(\partial p/\partial T)_V$=+140 torr/K, $(\partial^2 p/\partial T^2)_V$=-0.365 torr/K^2, de unde rezultă b=0,35 m^3/kmol, db/dT=-0,000161 m^3/kmol·K, a=5,59×10^{-4} N·m^4/kmol^2 şi da/dT=-0,022×10^{-4} N·m^4/kmol^2·K.

(b) Determinarea experimentală a coeficienților α, β şi κ_T

Lichidul de studiat este conținut într-un vas A (fig. XI.1), ce se termină printr-un tub capilar calibrat şi se află, la temperatura t_0, la nivelul inițial h_0. Acest vas este introdus într-un cuptor electric mic, C, ce conține şi un termometru T. Dacă temperatura lichidului creşte cu $\Delta t=t-t_0$, acesta urcă în tub pe distanța $\Delta h=h-h_0$, cunoscută. Coeficientul de dilatare aparentă al lichidului este:

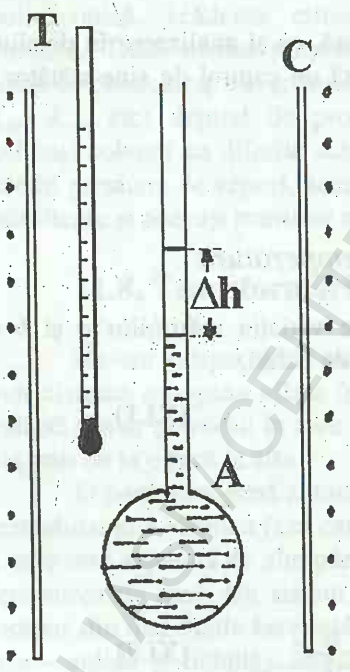


Fig. XI.I

$$\alpha_{ap}=\frac{1}{V}\cdot\frac{S\cdot\Delta h}{\Delta t}, \qquad \text{(XI.4)}$$

volumul inițial al acestuia, $V_0=M/\rho_0$, putându-se determina din masa (M) şi densitatea sa (ρ_0). Se determină apoi α_{abs} din relația (11.11), γ_{vas} fiind cunoscut ca o constantă a aparatului, sau din experimente suplimentare cu un lichid al cărui coeficient de dilatare este cunoscut.

Există şi alte metode de determinare experimentală a coeficientului α la lichide. Mult utilizată este *metoda Dulong-Petit*, care se bazează pe echilibrul a două coloane de lichid aflate în vase comunicante, când temperaturile celor două coloane sunt diferite (fig. XI.2).

Scriind condiția de echilibru a celor două coloane sub forma

$$\rho_1 g h_1=\rho_2 g h_2, \qquad \text{(XI.5)}$$

în care se ține cont de variația densității lichidului, ρ, cu temperatura, de forma:

$$\rho = \frac{\rho_0}{1+\alpha \cdot t}, \qquad \text{(XI.6)}$$

rezultă imediat expresia pentru coeficientul de dilatare termică în volum al lichidului:

$$\alpha = \frac{h_2 - h_1}{h_1 t_2 - h_2 t_1}. \qquad \text{(XI.7)}$$

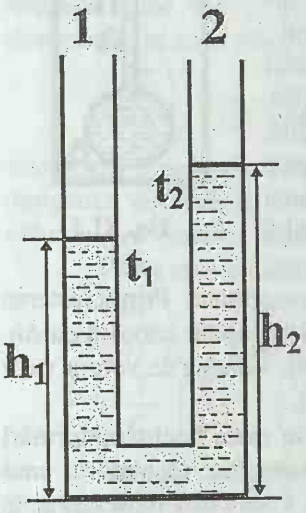


Fig. XI.2

Prin urmare, măsurând temperaturile şi înălţimile celor două coloane, se poate determina coeficientul de dilatare α al lichidului. După cum se vede din ultima relaţie, în metoda Dulong-Petit nu trebuie luată în considerare dilatarea vasului (relaţia XI.7 este valabilă pentru orice formă sau dimensiuni ale vaselor comunicante), determinându-se valoarea *reală* (nu cea aparentă) a coeficientului α.

În comparaţie cu gazele, lichidele se comprimă mult mai puţin; pentru a produce o variaţie mică de volum, este necesară o variaţie foarte mare a presiunii, aşa după cum se poate vedea urmărind izotermele Andrews (fig. 9.6). Totuşi, coeficientul de compresibilitate al lichidelor ($\kappa_{apă} \sim 10^{-5}$ atm^{-1}) este aproape de o sută de ori mai mare decât la solide, însă este mult mai mic decât la gaze. Pentru un gaz ideal (§ 9.1.1), avem $\kappa = -1/p$, deci la presiuni de ordinul celei atmosferice, coeficientul de compresibilitate va fi $\kappa \approx 1$ atm^{-1}.

Coeficientul de compresibilitate depinde de presiunea exterioară, p, şi de temperatura lichidului după o formulă empirică de forma:

$$\kappa = \frac{A(T)}{V(p + v^2 a / V^2)}, \qquad \text{(XI.5)}$$

unde $A(T)$ este o funcţie oarecare crescătoare cu temperatura, iar $v^2 a/V^2 = p_i$ reprezintă o presiune internă determinată de forţele de interacţiune de tip Van der Waals din lichid.

Când presiunea creşte, pe măsură ce distanţele între molecule se micşorează datorită comprimării, forţele de respingere între ele cresc şi coeficientul κ scade.

În cursul încălzirii volumul creşte, distanţele intermoleculare se măresc, forţele de respingere între molecule se vor micşora şi comprimarea lichidului se face mai uşor. Creşterea temperaturii produce un efect invers faţă de cel datorat creşterii presiunii, aşa cum rezultă şi din formula (XI.5).

Cu studierea compresibilității lichidelor s-a ocupat savantul român George (Gogu) Constantinescu (1881-1965), descoperitorul noii științe *sonicitatea*, pe care a fundamentat-o teoretic. El este considerat unul dintre marii inventatori ai omenirii. Este apreciat ca făcând parte dintre cei 17 mari oameni de știință ai lumii în perioada 1900-1925. Alături de Einstein, Lord Kelvin, G. Marconi și alții, se numără printre cei considerați "leaders in the march of the progress". A fost membru de onoare al Academiei Române.

Fig. XI.3

Pentru determinarea experimentală a coeficientului de compresibilitate la lichide se folosește *piezometrul* (fig. XI.3), format dintr-un vas A care conține lichidul de studiat, ce umple complet tubul capilar. În incinta B se poate crea o presiune mare, ce poate fi determinată cu ajutorul unui manometru M. Datorită faptului că asupra pereților vasului A se exercită aceeași presiune din interior și din exterior, volumul său nu se schimbă sub acțiunea presiunii exterioare. Prin creșterea presiunii cu Δp, volumul lichidului scade și nivelul în tubul capilar coboară cu Δh. Dacă se cunoaște aria suprafeței, S, a secțiunii capilarului, variația de volum va fi $\Delta V = S \cdot \Delta h$ și se poate afla κ_T din formula de definire (11.6).

Determinarea coeficientului termic al presiunii (în cazul unei transformări izocore) se poate face cu ajutorul unui dispozitiv de tipul celui reprezentat în fig. XI.4. Vasul A, ce conține lichidul de studiat și se termină prin tubul B, este introdus într-un cuptor C. Tubul B este legat la un balon ce conține gaz sub presiune (azot sau argon, pentru a nu reacționa chimic cu lichidul), presiune ce poate fi măsurată cu manometrul M.

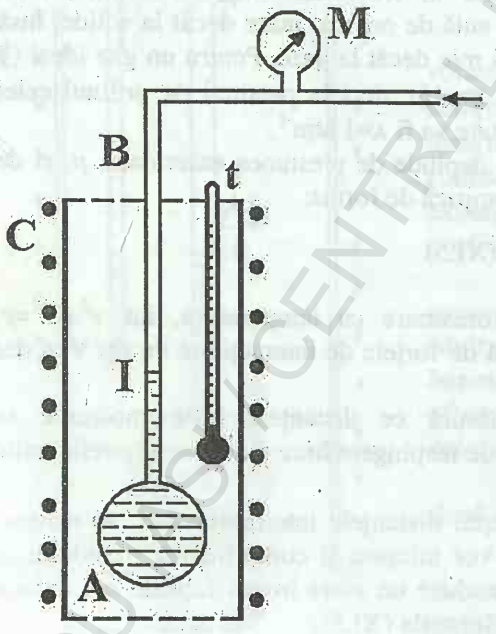


Fig. XI.4

Prin încălzire, nivelul lichidului în tubul B ar trebui să urce, datorită dilatării termice. Efectul dilatării lichidului se compensează prin creșterea presiunii gazului deasupra coloanei de lichid, până când nivelul rămâne neschimbat (la indicele I). Se măsoară cu ajutorul manometrului variația Δp a presiunii care menține același nivelul lichidului în tub, pentru

BCU "LUCIAN BLAGA" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

o creştere ΔT a temperaturii şi se calculează B din relaţia (11.6). Se fac de asemenea corecţii pentru dilatarea vasului.

(c) Anomalia termică a apei

Să prezentăm în planul (T,V) regiunea din imediata vecinătate a temperaturii T_0=4 °C (fig. XI.5, a). Reprezentăm izotermele corespunzătoare temperaturilor $T_1>T_0$, T_0 şi $T_2<T_0$, izobarele 1-3 (p=const.) şi adiabatele 4-9 (S=const.). În acest plan, panta unei izobare,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = \frac{1}{(\partial V/\partial T)_p}, \qquad \text{(XI.6)}$$

este pozitivă deasupra liniei L, negativă sub această linie şi tinde la $\pm\infty$ pentru $T=T_0$ (tangenta verticală la izobară). Linia L este locul geometric al punctelor în care volumul are valoarea minimă pentru o anumită presiune.

Panta unei adiabate se poate exprima ca:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \\ = \frac{T}{C_V} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \qquad \text{(XI.7)}$$

Întrucât avem $(\partial p/\partial V)_T<0$, panta adiabatelor este negativă deasupra liniei L (curbele 4,5, 6 în fig. XI.5, a) şi pozitivă dedesubtul ei (curbele 7-9). Linia L trebuie să fie o izotermă şi în acelaşi timp, după cum rezultă din (XI.7), reprezintă şi o adiabată limită, a cărei pantă este zero.

În cazul temperaturilor din imediata vecinătate a temperaturii de 4 °C, nu mai este respectată o corespondenţă biunivocă a punctelor din planele (T,V) cu cele din planul (p,V).

De exemplu, în coordonate (p,V), adiabata-izoterma L pentru T_0=4 °C va fi reprezentată prin curba L', care divide planul (p,V) în două regiuni, A şi B (fig. XI.5, b). Regiunea A nu are semnificaţie fizică, întrucât nu există stări reale ale apei care să poată fi reprezentate prin puncte din această regiune. Din fig. XI.5 (a) se poate vedea că pentru o anumită presiune p (corespunzătoare izobarei 1 de exemplu), există un volum minim V_1, corespunzător punctului de intersecţie al izobarei cu izoterma L. În schimb, fiecărui punct din regiunea B îi corespund două stări fizice distincte, întrucât fiecare izocoră (V_2=const) din fig. XI.5 (a) intersectează o izobară în două puncte, M şi N, având ordonate diferite; în consecinţă, două puncte diferite din planul (T,V) sunt reprezentate printr-un singur punct din planul (p,V), în regiunea B.

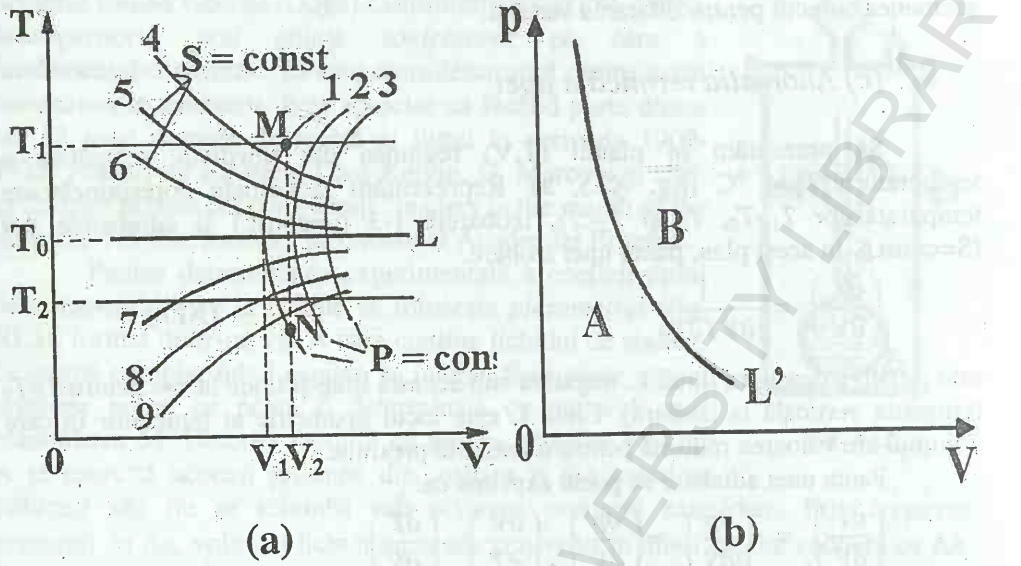


Fig. XI.5

În domeniul de temperatură în care apa prezintă proprietăți volumetrice anomale, studiul termodinamic se face în planul (T,V) şi mai puțin în (p,V), sau (T,S), întrucât în aceste coordonate nu apare evidentă anomalia de volum.

(d) Măsurarea coeficientului de tensiune superficială la lichide

Vom descrie în continuare, pe scurt, două metode simple pentru determinarea coeficientului de tensiune superficială.

Prima dintre ele, denumită *metoda cadrului*, se bazează pe măsurarea forței F (fig. 11.3), necesare desprinderii unui cadru de sârmă subțire din lichidul de studiat (printr-un procedeu mecanic, de exemplu, folosind o balanță de torsiune). Pe de altă parte, valoarea forței maxime este dată de expresia aproximativă $F=2\sigma l$, valabilă pentru fire cu diametre mici. Factorul 2 apare întrucât pelicula de lichid formată pe cadru are două fețe.

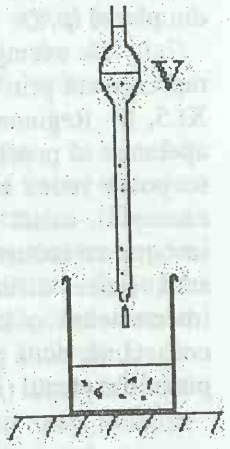


Fig. XI.6

Metoda stalagmometrică pornește de la observația că lichidele curg prin capilare verticale formând picături. Dispozitivul utilizat, denumit *stalagmometru* (fig. XI.6), constă dintr-o pipetă gradată având un orificiu îngust, terminat cu o suprafață plată pentru a împiedica ascensiunea lichidului pe peretele exterior. El este prevăzut cu un balonaș ce

BUCHAREST CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

delimitează un volum determinat de lichid.

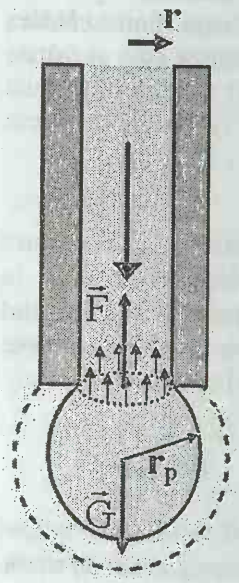


Fig. XI.7

Metoda de față se bazează, în esență, pe echilibrul dintre forțele gravitaționale și cele de tensiune superficială care se exercită asupra unei picături în momentul desprinderii acesteia (fig. XI.7). Condiția de echilibru, $F=G$, se poate scrie sub forma:

$$2\pi r \cdot \sigma = Mg/n, \qquad \text{(XI.8)}$$

unde r este raza interioară sau exterioară a tubului capilar (după cum picătura se prinde de peretele exterior sau interior al capilarului; fig. XI.8: a – lichidul udă materialul, b – nu udă peretele tubului capilar), σ – coeficientul de tensiune superficială al lichidului, iar M – masa lichidului curs din capilar, conținând n picături identice. În realitate, însă, raza circumferinței gâtuiturii după care are loc ruperea picăturii este mai mică decât raza capilarului, ceea ce necesită introducerea unui factor de corecție, f, subunitar, în relația de mai sus, care devine:

$$2\pi r \cdot \sigma \cdot f = Mg/n. \qquad \text{(XI.9)}$$

Factorul de corecție f este funcție de raportul ($r/v^{1/3}$) dintre raza capilarului (r) și rădăcina de ordinul al treilea din volumul picăturii (v), valorile sale fiind tabelate. Volumul unei picături se determină din formula $v=M/\rho n$, unde ρ este densitatea lichidului. Din relația (XI.9) se calculează valoarea coeficientului de tensiune superficială al lichidului de studiat:

$$\sigma = \frac{Mg}{2\pi r \cdot n \cdot f}. \qquad \text{(XI.10)}$$

Masa celor n picături se determină prin cântărire.

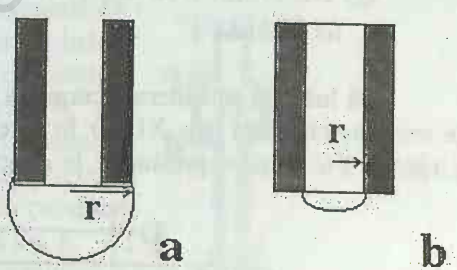


Fig. XI.8

(e) Determinarea experimentală a căldurii latente specifice de vaporizare

Căldura latentă specifică de vaporizare a apei se poate determina printr-o metodă calorimetrică. În acest scop, se utilizează un calorimetru de tipul aceluia din fig. XI.9, care se poate conecta la o sursă de vapori.

Pătrunzând în calorimetru, vaporii de apă vor condensa, determinând creșterea temperaturii în calorimetru.

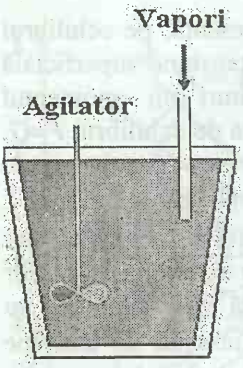


Fig. XI.9

Ecuația calorimetrică pentru sistemul ajuns la echilibru termic trebuie să exprime egalitatea dintre căldura cedată (prin condensarea vaporilor şi răcirea apei rezultate până la temperatura de echilibru termic) şi căldura primită (prin încălzirea apei din calorimetru şi a vasului calorimetric ce participă la schimbul termic):

$$m_v c(\theta - t_f) + m_v \lambda_v = (m_a c_a + \omega)(t_f - t_i), \quad \text{(XI.11)}$$

unde m_v notează masa vaporilor condensați, λ_v – căldura latentă specifică de vaporizare (condensare) a apei la temperatura θ, c_a – căldura specifică a apei, ω – echivalentul în apă al calorimetrului cu accesoriile, m_a – masa apei aflate inițial în calorimetru, iar t_i – temperatura inițială a acesteia.

Din relația de mai sus rezultă:

$$\lambda_v = \frac{m_a c_a + \omega}{m_v}(t_f - t_i) - c_a(\theta - t_f). \quad \text{(XI.12)}$$

Relația (XI.12) permite o determinare relativ simplă a căldurii latente specifice de vaporizare a apei, λ_v, care necesită măsurări de temperatură şi de masă, constantele respective luându-se din tabele.

(f) Determinarea experimentală a coeficientului de vâscozitate la lichide

Să luăm în considerare curgerea laminară a unui lichid printr-un tub capilar de secțiune circulară (fig. XI.10), în care delimităm mintal un cilindru de lungime l şi rază r. Fie p_1 şi p_2 presiunile la capetele sale. În regim staționar, bilanțul între

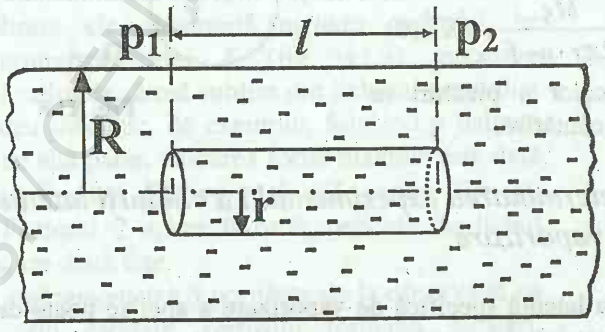


Fig. XI.10

forța de presiune exercitată asupra lichidului, egală cu $(p_1-p_2)\cdot\pi r^2$, şi forța de frecare care acționează asupra cilindrului din partea straturilor exterioare de lichid,

F_f=-ηS(dv/dr), unde S (egal cu $2\pi r \cdot l$) reprezintă aria suprafeței laterale a cilindrului, η – coeficientul de vâscozitate, iar (dv/dr)-valoarea gradientului de viteză în direcție perpendiculară pe direcția de curgere, se scrie sub forma:

$$(p_1 - p_2)\pi r^2 + 2\pi r l \cdot \eta \frac{dv}{dr} = 0. \qquad \text{(XI.13)}$$

Integrând ecuația de mai sus, se găsește viteza lichidului la distanța r de axa tubului:

$$v = -\frac{p_1 - p_2}{4\eta l} r^2 + C, \qquad \text{(XI.14)}$$

unde C este o constantă de integrare, care se determină din condițiile la limită v=0 pentru r=R (stratul de lichid aflat în contact direct cu peretele „se lipește" de acesta), obținându-se:

$$v = \frac{p_1 - p_2}{4\eta l}\left(R^2 - r^2\right). \qquad \text{(XI.15)}$$

Așadar, în curgerea laminară, viteza lichidului depinde patratic de rază și este maximă pe axa tubului (r=0). Debitul volumic al lichidului va fi egal în aceste condiții cu

$$Q = \frac{dV}{dt} = \int_0^R v \cdot 2\pi r dr = \pi \frac{p_1 - p_2}{8\eta l} R^4, \qquad \text{(XI.16)}$$

unde $2\pi rdr$ reprezintă aria secțiunii transversale de curgere (cu viteza v) a stratului elementar de lichid de grosime dr, situat la distanța r de axa tubului. Relația (XI.16) poartă numele de *formula lui Poiseuille*. De aici rezultă că, pentru determinarea coeficientului de vâscozitate al lichidului, trebuie măsurate debitul de volum, Q, căderea de presiune (p_1-p_2), lungimea tubului, l, precum și raza lui, R.

Una din metodele consacrate de măsurare a coeficientului de vâscozitate al unui lichid (de exemplu, o soluție de glicerină în apă) este cea care utilizează vâscozimetrul Oswald. În această metodă, coeficientul de vâscozitate al lichidului de studiat, η_x, se compară cu acela al unui lichid de referință, η_0, cunoscut.

Vâscozimetrul Oswald (fig. XI.11) reprezintă în esență un tub de sticlă în formă de U. Unul din brațe conține capilarul C și în partea superioară, balonul B_1, cu reperele „a" și „b", care delimitează un volum determinat, egal cu V.

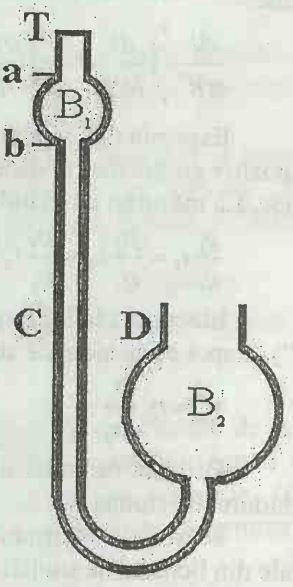


Fig. XI.11

Celălalt braț este alcătuit dintr-un tub larg D cu rezervor – balonul B_2. Diametrul capilarului şi căderea de presiune pe el sunt alese astfel încât întotdeauna curgerea lichidului în capilar să fie laminară.

Întrucât diferența de presiune (p_1-p_2) în vâscozimetrul Oswald depinde de nivelul lichidului în balonul B_1 şi variază continuu în timpul experimentului, pentru descrierea curgerii lichidului prin capilar se utilizează relația (XI.16) sub o formă modificată, pentru intervale mici de timp. Astfel, debitul volumic prin capilar se va scrie $Q_V=-dV/dt$, unde V este volumul de lichid din balonul B_1, iar diferența de presiune va avea expresia $p_1-p_2=\rho gh(V)$, unde ρ este densitatea lichidului, iar h reprezintă înălțimea coloanei de lichid, dependentă de V. Forma concretă a dependenței $h(V)$ este determinată de geometria vasului. Pentru un vas dat (ca şi pentru un volum total al lichidului din vâscozimetru dat), funcția $h(V)$ are o formă complet determinată şi nu depinde de natura lichidului care umple balonul.

Având în vedere cele de mai sus, relația (XI.16) capătă forma

$$-\frac{dV}{dt}=\frac{\pi R^4}{8l}\cdot\frac{\rho g h(V)}{\eta}, \qquad \text{(XI.17)}$$

sau

$$-\frac{8l}{\pi R^4}\cdot\frac{dV}{h(V)}=\frac{\rho g}{\eta}dt\,. \qquad \text{(XI.18)}$$

Integrând ultima ecuație între limitele $t=0$, $t=t_1$, respectiv $V=V_0$ şi $V=V_1$, se obține:

$$\frac{8l}{\pi R^4}\int_{V_0}^{V_1}\frac{dV}{h(V)}=-\int_0^{t_1}\frac{\rho g}{\eta}dt=-\frac{\rho g}{\eta}t_1. \qquad \text{(XI.19)}$$

Expresia din membrul stâng al lui (XI.19) reprezintă o constantă, pentru un dispozitiv cu geometrie dată, precum şi pentru nivelele inițial şi final ale lichidului fixate. La măsurări cu lichide diferite, se va obține, prin urmare, egalitățile:

$$\frac{\rho_1}{\eta_1}t_1=\frac{\rho_2}{\eta_2}t_2=\frac{\rho_3}{\eta_3}t_3=\ldots. \qquad \text{(XI.20)}$$

Efectuând la început experimentele cu lichidul de referință – apa (indicele „0") –, apoi cu lichidul de studiat (indicele „x"), se poate scrie:

$$\eta_x=\eta_0\frac{\rho_x}{\rho_0}\cdot\frac{t_x}{t_0}. \qquad \text{(XI.21)}$$

Pe baza formulei de mai sus, se determină coeficientul de vâscozitate al lichidului de studiat.

Măsurările constau în compararea intervalelor de timp în care volume egale din lichidul de studiat şi cel de referință trec prin același capilar.

(g) Noțiuni de termodinamica stratului superficial

În general, fiecare fază este conținută într-un anumit domeniu. Regiunea de separație ce desparte două faze volumice se numește *fază de interfață*, *fază de suprafață* sau *pătură superficială*.

În faza de suprafață sunt cuprinse toate moleculele aflate sub suprafața aparentă a fazei lichide, până la o adâncime egală cu raza sferei de acțiune moleculară. Indiferent de starea de agregare a substanțelor, la contactul a două faze de volum apare o fază de interfață care, în cazul sistemelor disperse, este constituită din suprafețele tuturor particulelor componente.

Orice sistem termodinamic format din două faze de volum în contact poate fi înlocuit cu un sistem echivalent compus din două faze de volum omogene și o fază de interfață. Mărimile termodinamice ce caracterizează sistemul vor cuprinde contribuția fazelor de volum, precum și contribuția fazei de interfață.

Gibbs a efectuat studiul termodinamic al fazei de interfață ca fază de echilibru, considerând-o ca o suprafață de diviziune geometrică între cele două faze.

Să considerăm un sistem termodinamic format din două faze (subsisteme), separate printr-o suprafață de arie A. Lucrul mecanic elementar ce trebuie efectuat pentru a modifica cu dA aria suprafeței de separare este $\delta L=\sigma \cdot dA$. Aria A reprezintă parametrul extensiv care intră în ecuațiile termodinamicii de echilibru, atunci când ținem cont și de efectele de suprafață, iar σ este parametrul intensiv conjugat cu A în raport cu energia internă U.

Să notăm cu indicii (‘), (‘‘) și (‘‘‘) mărimile termodinamice ce caracterizează, respectiv, cele două faze de volum și suprafața lor de separație, păstrând semnificația obișnuită a notațiilor din termodinamică.

Atunci când se studiază proprietățile sistemului termodinamic în ansamblu, trebuie să se calculeze funcțiile U, F, S referitoare la întregul sistem: $U=U'+U''+U'''$, $F=F'+F''+F'''$ etc. Diferențiala energiei interne a sistemului compus este

$$dU = dU' + dU'' + dU'''. \qquad \text{(XI.22)}$$

Energia internă a sistemului termodinamic unicomponent depinde și de numărul de moli n', n'', n''' din fiecare fază:

$$U = U(T, V', V'', A, n', n'', n''').$$

În timp ce energia internă a unei faze de volum depinde numai de volumul său propriu și de cantitatea de substanță (exprimată prin numărul de moli sau de particule) din faza respectivă, energia internă a suprafeței de separație, $U'''=U-(U'+U'')$, depinzând de U, trebuie să depindă și de variabilele ce determină starea fazelor de volum, așa încât se poate scrie:

$$U = U'(T, V', n') + U''(T, V'', n'') + U'''(T, V', V'', A, n', n'', n'''). \qquad \text{(XI.23)}$$

Se poate spune că fazele de volum sunt faze autonome, în timp ce fazele de suprafață sunt neautonome.

Să ne concentrăm acum atenția asupra fazei de interfață și să vedem care sunt proprietățile funcțiilor caracteristice ale stratului superficial (U''', F''', G''').

În cazul când grosimea stratului superficial este mică în comparație cu raza de curbură a suprafeței, fenomenele de capilaritate pot fi neglijate. Presupunând că este posibilă adsorbția de molecule din fazele de volum în faza de interfață, variația energiei interne a fazei de interfață este, conform primului principiu al termodinamicii:

$$dU''' = TdS''' - pdV''' + \sigma dA + \mu''' dn'''. \qquad \text{(XI.24)}$$

Termenul $\mu'''dn'''$ din ultima relație semnifică variația energiei interne a stratului superficial datorită modificării numărului de moli din strat prin adsorbție de molecule, μ''' fiind potențialul chimic al fazei de suprafață, același ca și al fazelor de volum în starea de echilibru termodinamic.

Coeficientul de tensiune superficială este un parametru de stare intensiv, analog presiunii dintr-o fază volumică, putându-se defini prin relația:

$$\sigma = \left(\frac{\partial U'''}{\partial A}\right)_{S''',V''',n'''}. \qquad \text{(XI.25)}$$

Energia liberă a stratului superficial este $F'''=U'''+T\cdot S'''$, iar diferențiala ei se poate calcula utilizând relația (XI.24):

$$dF''' = dU''' - TdS''' - S'''dT = -S'''dT + pdV''' + \sigma dA + \mu''' dn'''. \qquad \text{(XI.26)}$$

La temperatură și volum constante, pentru un număr dat de moli sau de particule în interfață, obținem:

$$\sigma = \left(\frac{\partial F'''}{\partial A}\right)_{T,V,n'''}. \qquad \text{(XI.27)}$$

În aceste condiții, o contracție spontană a suprafeței cu $-dA$ va conduce la descreșterea lui F ($dF<0$), dacă avem $\sigma>0$. Întrucât, în general, suprafața unei faze lichide stabile tinde să-și micșoreze aria, comportându-se ca o membrană elastică, coeficientul de tensiune superficială va fi totdeauna pozitiv. Dacă notăm cu f energia liberă Helmholtz corespunzătoare unei suprafețe de separație a fazelor cu aria unitate, $f=F'''/A$, atunci avem $d(A\cdot f)=dF'''$. Înlocuind pe dF''' în ecuația (XI.26) și considerând că volumul fazei de interfață și numărul de particule nu se modifică în condiții izoterme, rezultă:

$$d(A\cdot f) = \sigma\cdot dA \text{ și } \sigma = f + \left(\frac{\partial f}{\partial A}\right)_{V,T,n}. \qquad \text{(XI.28)}$$

Într-un lichid unicomponent, f depinde numai de configurația moleculelor de la suprafața lichidului și nu de arie, așa încât avem $(\partial f/\partial A)_{V,T,n}=0$ și rezultă $\sigma=f$, coeficientul de tensiune superficială putând fi exprimat în acest caz prin energia

liberă Helmholtz corespunzătoare suprafeței cu aria unitate. În cazul sistemelor disperse (ceață, fum, suspensii coloidale), termenul $(\partial f/\partial A)_{V,T,n}$ este important.

Entalpia liberă a stratului superficial se definește prin relația:

$$G''' = U''' - T \cdot S''' - \sigma \cdot A, \qquad \text{(XI.29)}$$

termenul $-\sigma \cdot A$ înlocuind termenul $p \cdot V$ caracteristic fazelor volumice. Diferențiala entalpiei libere a suprafeței are expresia:

$$dG''' = -S'''dT - Ad\sigma + \mu'''dn''' = dG'''(T, \sigma, n), \qquad \text{(XI.30)}$$

relație dedusă din (XI.29) și (XI.24), considerând că volumul peliculei superficiale nu variază.

Ecuațiile (XI.24), (XI.26) și (XI.30) sunt similare celor din cazul sistemelor în care nu se ține cont de efectele de suprafață, cu deosebirea că aria suprafeței, A, și coeficientul de tensiune superficială, σ, înlocuiesc respectiv variabilele V și p.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ANEXĂ

Constante fizice (după "2002 CODATA recommended values", The NIST Reference on Constants, Units and Uncertainty)

(http://physics.nist.gov/cuu/Constants/)

Denumire	Simbol	Valoare numerică
Numărul lui Avogadro	N_A	6.0221415×10^{23} mol^{-1}
Numărul lui Loschmidt	N_L	2.6867773×10^{25} m^{-3}
Constanta universală a gazelor perfecte	R	8.314472 J/mol·K
Constanta lui Boltzmann	k	$1.3806505 \times 10^{-23}$ J/K
Constanta lui Planck	h	$6.6260693 \times 10^{-34}$ J·s
Unitatea atomică de masă	u.a.m.	$1.660538\,86 \times 10^{-27}$ kg
Constanta Stefan-Boltzmann	σ	5.670400×10^{-8} W·m^{-2}·K^{-4}
Sarcina electrică elementară	e	$1.602176\,53 \times 10^{-19}$ C
Masa de repaus a electronului	m_e	$9.1093826 \times 10^{-31}$ kg
Masa de repaus a protonului	m_p	$1.672621\,71 \times 10^{-27}$ kg
Masa de repaus a neutronului	m_n	$1.674927\,28 \times 10^{-27}$ kg

Condiții normale pentru gazul ideal:

- Presiunea: p_0=1 atm=760 Torr=$1{,}01325\times10^5$ Pa,
- Temperatura: T_0=273,15 K; t_0=0 °C,
- Volumul molar: $V_{\mu 0}$= 22.413 996 $\times 10^{-3}$ m^3/mol.

Factori de conversie a unor unități de măsură

Energie, căldură

1 J=10^7 erg=0,2389029 cal=$0{,}6242\times10^{19}$ eV

1 erg=10^{-7} J=$0{,}2389029\times10^{-7}$ cal=$0{,}6242\times10^{12}$ eV

1 cal= 4.18580 J= 4.18580×10^7 erg=$2{,}612570\times10^{19}$ eV

1 eV= 1.602177×10^{-19} J= 1.602177×10^{-12} erg=$0{,}382765\times10^{-19}$ cal

Presiune

1 N/m^2=10^{-5} bar=$1{,}01972\times10^{-5}$ at=$9{,}86923\times10^{-6}$ atm=$7{,}50062\times10^{-3}$ mm Hg=0,101972 mm H_2O

1 bar=10^5 N/m^2

1 at=1 kgf/cm^2=$9{,}80665\times10^5$ N/m^2

1 atm=$1{,}01325\times10^5$ N/m^2

1 mm Hg=1 Torr=$1{,}333224\times10^2$ N/m^2

1 mm H_2O=9,80665 N/m^2

BUCUREȘTI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Bibliografie selectivă

(în ordine cronologică)

Cursuri

1. Ş. Tiţeica, *Termodinamică*, Editura Academiei RSR, Bucureşti, 1982.
2. I.M. Popescu, *Fizica*, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1982.
3. F. Reif, *Fizică statistică, Cursul de Fizică Berkeley*, vol. V, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1983.
4. F.W. Sears, M.W. Zemansky, H.D. Young, *Fizică*, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1983.
5. A.N. Matveev, *Molekulearnaia Fizika*, Izdatel'stvo Vîsşaia Schola, 1987.
6. C.N. Plăviţu, *Fizica fenomenelor termice*, Vol. 1-3, Editura Hyperion XXI, Bucureşti, 1992-1994.
7. I. Inţa, *Curs de termodinamică*, Editura Universităţii Transilvania, Braşov, 1994.
8. V. Melnig, *Elemente de termodinamică chimică*, Editura Universităţii „Al.I. Cuza" Iaşi, 1995.
9. Violeta Georgescu, M. Sorohan, *Fizică moleculară*, Editura Universităţii „Al.I. Cuza" Iaşi, 1996.
10. V. Meltzer, *Termodinamică chimică şi biochimică*, Editura Universităţii Bucureşti, 1997.
11. A. Hristev, *Introducere în termodinamică*, Ed. a II-a, APH, Bucureşti, 1998.
12. C.N. Plăviţu, *Termodinamica*, EdituraVictor, Bucureşti, 2000.
13. Gh. Ilonca, *Fizică moleculară şi căldură*, Universitatea Babeş-Bolyai, Cluj-Napoca, 2002.
14. M. Dansoreanu, *Introducere în biofizică*, vol.1: *Termodinamică şi bioenergetică*, Editura Medicală Universitară „Iuliu Haţeganu", Cluj-Napoca, 2003.
15. R.P. Lungu, *Termodinamica*, Editura Universităţii Bucureşti, 2003.
16. Gh. Ciobanu, *Termodinamică şi fizică statistică*, Editura Tehnică, Bucureşti, 2004.
17. F. Uliu, *Fizica fenomenelor termice*, s.n, Craiova, 2004.

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

18. C.N. Plăviţu, *Fizică statistică*, Editura Victor, Bucureşti, 2004.

Monografii

1. N. Georgescu-Roegen, *Legea entropiei şi procesul economic*, Editura Politică, Bucureşti, 1979.
2. I.G. Murgulescu, R. Vîlcu, *Introducere în Chimia Fizică*, vol. III (*Termodinamică chimică*), Editura Academiei RSR, Bucureşti, 1982.
3. S. Petrescu, V. Petrescu, *Ireversibilitate, entropie, timp...*, Editura Tehnică, Bucureşti, 1982.
4. V.V. Sîcev, *Sisteme termodinamice complexe*, Editura Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1982 (traducere din limba rusă).
5. R. Vîlcu, A. Dobrescu, *Termodinamica proceselor ireversibile*, Editura Tehnică, Bucureşti, 1982.
6. K. Wark, *Thermodynamics*, McGraw-Hill Book Company, New York, St. Louis, San Francisco, 1983.
7. M. Albu, *Termodinamica crustei terestre*, Editura Tehnică, Bucureşti, 1984.
8. V.A. Kirillin, V.V. Sîcev, A.E. Seindlin, *Termodinamica*, Editura Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1985 (traducere din limba rusă).
9. L.D. Landau, E. M. Lifşiţ, *Fizica statistică*, Editura Tehnică, Bucureşti, 1988 (traducere din limba rusă).
10. B. Moisil, *Termodinamica*, Editura Academiei RSR, Bucureşti, 1988.
11. R. Balian, *From Microphysics to Macrophysics*, 2 vol., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1991.
12. I. Prigogine, *De la existenţă la devenire*, Editura Ştiinţifică, Bucureşti, 1992.
13. A. Leca, *Proprietăţile termofizice şi termodinamice: solide, lichide, gaze*, Editura Tehnică, Bucureşti, 1994.
14. G.I. Năstase, *Termodinamica sistemelor energoinformaţionale*, Rapana, Bucureşti, 1998.
15. Violeta Georgescu, *Tranziţii de fază. Metode de studiu*, Editura Universităţii „Al.I. Cuza" Iaşi, 1998.
16. D. Andru Vangheli, *Tranziţii de fază*, Editura Universităţii de Vest Timişoara, 2000.
17. G. Arghir, *Termodinamica solidului*, U.T. Pres, Cluj-Napoca, 2000.
18. V. Meltzer, *Termodinamică chimică aplicată în biochimie*, Editura Universităţii Bucureşti, 2000.
19. M. Roşca, *Principiile termodinamicii*, Editura Universităţii Oradea, 2001.

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

20. V.M. Brodianskii, V. Radcenco, *Termodinamica clasică la începutul secolului XXI*, Agir, Bucureşti, 2002 (traducere din limba rusă).
21. B.H. Flowers, E. Mendoza, *Properties of Matter*, John Wiley & Sons Ltd., London, 1970.
22. D.M. Găzdaru, *Termodinamica de neechilibru: aplicaţii în energetica celulară*, Credis, Bucureşti, 2003.
23. L. Georgescu, *Termodinamica sistemelor polimere*, Credis, Bucureşti, 2003.
24. I. Lazău, *Chimia fizică a stării solide: termodinamică şi echilibre de faze*, Editura Politehnică, Timişoara, 2003.
25. C. Roşu, *Metode termodinamice şi statistice în fizică cu aplicaţii*, Bren, Bucureşti, 2003.
26. G. Bourceanu, A. Bîrzu, *Termodinamica evoluţiei şi dinamică neliniară*, Matrix Rom, Bucureşti, 2004.
27. G. Bourceanu, *Fundamentele termodinamicii chimice*, Editura Universităţii „Al.I. Cuza" Iaşi, 2005.
28. A. Onu, *Termodinamica chimică*, Tehnopress, Iaşi, 2005.

Lucrări cu caracter metodico-istoric

1. P. Bogdan, *Metodele termodinamice*, Iaşi, 1924.
2. Şt. Procopiu, *Termodinamica*, Editura Laboratorului de Chimie Organică, Universitatea din Iaşi, 1948.
3. Ş. Tiţeica, *Elemente de Mecanică Statistică*, Editura Tehnică, Bucureşti, 1956.
4. S. Petrescu, *Principiile termodinamicii: evoluţie, fundamentări, aplicaţii*, Editura Tehnică, Bucureşti, 1983.

B.C.U. „M. EMINESCU" IAŞI
FIZICĂ

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

TIPARUL EXECUTAT LA
IMPRIMERIA EDITURII UNIVERSITĂȚII
„ALEXANDRU IOAN CUZA" DIN IAȘI
700511 Iași, B-dul Carol I, nr. 9, tel./fax 0232 314947
Format: 70×100/16
Coli tipo: 24,75
Apărut: 2006
Comanda: 139

Informații și comenzi:
www.editura.uaic.ro
editura@uaic.ro

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

„În Fizică există principii mai particulare... dar cele două principii ale Termodinamicii sunt mai generale, căci se întind la toată fizica, de când s-a constatat că în toate fenomenele şi în toate transformările de energie apare şi căldura şi de când s-a constatat că toate fenomenele reprezintă transformări de energie."

(Ştefan Procopiu, *Termodinamica*, 1948)

„Legea entropiei, care este principiul al doilea al Termodinamicii şi care este în condiţie cu principiile mecanicii clasice, reprezintă generalizarea unui fapt comun: căldura se deplasează întotdeauna de la sine de la corpul mai cald spre cel mai rece şi niciodată invers... Legea entropiei continuă să fie înconjurată de numeroase dificultăţi conceptuale şi de tot atâtea controverse. Dar nu acesta este motivul pentru care majoritatea specialiştilor în ştiinţele naturii sunt de acord că ea ocupă o poziţie unică printre legile materiei."

(Nicolae Georgescu-Roegen,
Legile entropiei şi procesul economic, 1979)

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ISBN: 978-973-703-142-6
ISBN 973-703-142-3
9 789737 031426

www.editura.uaic.ro